



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Sciences des Agroressources

Présentée et soutenue par :

Mme WINDA RAHMALIA

le lundi 11 juillet 2016

Titre :

PARAMETRES DE PERFORMANCES DE PHOTO-ELECTRODES DE
TiO₂/KAOLINITE ET D'ELECTROLYTE A BASE DE CARBONATES
BIOSOURCES DANS LA CELLULE SOLAIRE SENSIBILISEE PAR LA
BIXINE

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle (L.C.A.)

Directeur(s) de Thèse :

M. ZEPHIRIN MOULOUGUI

Rapporteurs :

M. DIVINE NDE BUP, UNIVERSITE DE MAROUA

Mme FRANÇOISE QUIGNARD, ECOLE NLE SUP DE CHIMIE DE MONTPELLIER

Membre(s) du jury :

M. GEORGES ZISSIS, UNIVERSITE TOULOUSE 3, Président

M. GILLES FLAMANT, CNRS FONT ROMEU, Membre

Mme KATHLEEN MOINEAU, INP TOULOUSE, Membre

M. ZEPHIRIN MOULOUGUI, INP TOULOUSE, Membre

REMERCIEMENTS

A Mon Mari, *DWI IMAM PRAYITNO*
A Ma Petite Belle, *BELLIA OCCITANIA PRAYITNO*

Merci pour tout
Merci d'avoir été là pour me soutenir
Votre sourire compte beaucoup pour moi

A Mes Parents, *DJAWAWI ABDULLAH et DASMIARTI*

A Mes Beaux Parents, *SUWARNO (ALM) et SUPINI*

A TOUS MA FAMILLE

Merci pour votre soutien et prière
Je sais que vous êtes toujours là pour moi

REMERCIEMENTS

J'aimerais en premier lieu remercier mon dieu Allah S.W.T qui m'a donné la volonté et le courage pour la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement à l'aboutissement de ce travail de thèse.

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du Laboratoire de Chimie Agro-industrielle rattaché à l'Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques (ENSIACET, Institut National Polytechnique de Toulouse). Je tiens donc, tout d'abord à remercier l'ancien directeur Monsieur le Professeur Carlos VACA-GARCIA et le directeur actuel Monsieur Gérard VILAREM de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Je remercie, Monsieur Zéphirin MOULOUNGUI, le directeur de thèse, qui a dirigé ce travail de thèse. Merci pour tout ! Merci d'avoir toujours été une oreille attentive pendant ces quatre années. Ce fut un plaisir de m'enrichir sous votre bienveillante expertise. Merci pour m'avoir donné la possibilité de réaliser ce travail ainsi que pour votre encadrement et vos conseils.

Je remercie ensuite, Monsieur le Professeur Thamrin USMAN, Recteur de l'Université Tanjungpura qui m'a permis de poursuivre mes études ici, merci beaucoup de votre confiance, votre soutien et vos conseils. Grandement merci à Direction Générale de l'Enseignement Supérieur d'Indonésie qui m'a donné la bonne chance d'étudier avec une bourse.

Je remercie Monsieur Georges Zissis pour votre collaboration primordiale dans la partie analyse des performances énergétiques et d'avoir accepté le président du jury de cette thèse. Et également à Monsieur Pascale DUPUIS pour m'avoir aidé pendant mon travail à LAPLACE.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance à Madame Françoise QUIGNARD et Monsieur Divine NDE BUP d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, de même que pour votre participation au jury. Je remercie également à tous les membres du jury pour le temps investi dans la réalisation ou l'évaluation de cette étude.

Je tiens également à remercier Jean-François FABRE, l'ingénieur d'études à LCA. Au travers de nos discussions, tu m'as apporté une compréhension plus approfondie des divers aspects du sujet.

Je remercie à Cedric Charvillat (Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux), Gwénaëlle raimbeaux (Laboratoire de Génie Chimique), Deni Ferdian (Université d'Indonésie) pour l'analyse utile des échantillons. Merci à Ridho Brilliantoro pour tes temps et beaucoup l'aide surtout dans le traitement des images informatiques.

Merci à l'ensemble du personnel du LCA pour vos sourires échangés au détour des couloirs et les moments de convivialité partagés sur tout à Mirelle JUAN de vos compréhensions et vos aides. Merci à l'équipe logistique, Didier DANGLA, Emmanuelle DAO, Ingrid PELLETTIER et Romain ARMENGAU.

Merci à Mathilde pour tes aides et tes temps de corriger les écrits et les mots de français qui sont assez compliqués pour moi. Mes remerciements sont également adressés à Pablo, Nelly, Jésus et à tous mes collègues doctorants et à ceux qui ont été tour à tour mes collègues de bureau, tout d'abord votre accueil, mais surtout pour les nombreuses discussions que nous avons eu.

Et enfin, je n'oublie pas non plus tous mes amis Indonésien qui m'ont soutenue et qui ont fait preuve d'un grand sentiment de parenté.

Paramètres de Performances de Photo-électrodes de TiO_2 /Kaolinite et d'Electrolytes à base de Carbonates Biosourcés dans la Cellule Solaire Sensibilisée par la Bixine

Résumé

Dans cette thèse, les cellules solaires sensibilisées par la bixine (CSSB) ont été fabriquées. Les paramètres de performances de photo-électrodes de TiO_2 modifiée par la kaolinite activée et d'électrolytes à base de carbonates biosourcés dans ces cellules ont été étudiés. Ces travaux ont été réalisés en quatre étapes: (1) extraction, purification et caractérisation de la bixine, (2) préparation, activation et caractérisation de la kaolinite, (3) étude d'adsorption de la bixine sur la surface de la kaolinite et du TiO_2 , et (4) fabrication des cellules solaires sensibilisées par la bixine (CSSB).

Le résultat a montré que l'activation par l'ammoniaque de la kaolinite calcinée (la métakaolinite) est une bonne méthode pour produire la kaolinite avec une très grande surface spécifique et un rapport Si/Al élevé (la métakaolinite désaluminée). Ce qu'elle permet d'adsorber efficacement la bixine. L'adsorption de monocouche de la bixine sur la surface de TiO_2 ou la surface de la kaolinite est plus favorable pour obtenir un rendement énergétique plus élevée. L'électrolyte exerce un effet synergétique avec la métakaolinite désaluminée en faveur de l'amélioration des paramètres électriques de la CSSB. Sous une intensité lumineuse de 200 W/m^2 , la CSSB comprenant une photo-électrode de TiO_2 modifié par 5% de métakaolinite désaluminée et un système électrolyte de KI/I_2 dans l'acétate de carbonate de glycérol produit un rendement énergétique de $(0,050 \pm 0,006)\%$, ce qui est plus élevé que celui de la CSSB comprenant une photo-électrode de TiO_2 pur $(0,027 \pm 0,012)\%$. L'utilisation d'un couple redox de LiI/I_2 dans l'acétate de carbonate de glycérol produit le rendement maximum $(0,086 \pm 0,014)\%$. La fonction de stockage et de chargement d'énergie des CSSB fonctionnent bien jusqu'au troisième jour de l'analyse. A ce jour, la CSSB fabriquée en utilisant la photo-électrode de TiO_2 modifiée par la métakaolinite désaluminée est 16 fois plus stable que celle de la CSSB fabriquée en utilisant la photo-électrode de TiO_2 pur.

Mots-clés: bixine, cellule solaire sensibilisée par colorant, carbonate, kaolinite, métakaolinite

Performances Parameters of TiO₂/Kaolinite Photo-electrode and Biosourced Carbonates based Electrolyte in Bixin-Sensitized Solar Cell

Summary

In this thesis, bixin-sensitized solar cells (BSSC) were manufactured. Performance parameters of TiO₂ photo-electrode modified by activated kaolinite and biosourced carbonate-based electrolyte in these cells were studied. These works were carried out in four stages: (1) extraction, purification and characterization of bixin, (2) preparation, characterization and activation of kaolinite, (3) study of bixin adsorption on the surface of kaolinite and TiO₂, and (4) manufacturing of BSSC.

The result showed that the activation of calcined kaolinite (metakaolinite) by ammonia is a good method to produce kaolinite with very high specific surface area and a higher Si/Al ratio (dealuminated metakaolinite). It can effectively adsorb bixin. The monolayer adsorption of bixin on the surface of TiO₂ or kaolinite is more favorable to obtain higher energy efficiency. The electrolyte has a synergistic effect with the dealuminated metakaolinite for improving the electrical parameters of the BSSC. Under a light intensity of 200 W/m², the BSSC including a photo-electrode of TiO₂ modified by 5% of dealuminated metakaolinite and KI/I₂ electrolyte system in glycerol carbonate acetate produced an energy efficiency of (0.050±0.006)%, which is higher than that of the BSSC comprising a pure TiO₂ photo-electrode (0.027±0.012)%. The use of LiI/I₂ as a redox couple in the glycerol carbonate acetate produced the maximum energy efficiency of (0.086±0.014)%. Its function of energy storage and loading worked well until the third day of analysis. To date, the BSSC manufactured using the photo-electrode TiO₂ modified by dealuminated metakaolinite is 16 times more stable than the BSSC manufactured using the pure TiO₂ photo-electrode.

Keywords: bixin, dye-sensitized solar cell, cyclic carbonate, kaolinite, metakaolinite

Parameter Kinerja Foto-elektroda TiO_2 /Kaolinit dan Elektrolit Berbasis Bio-Karbonat dalam Sel Surya Tersensitasi Bixin

Ringkasan

Dalam tesis ini, sel surya tersensitasi bixin (SSTB) telah diproduksi. Parameter kinerja foto-electroda TiO_2 yang dimodifikasi oleh kaolinit teraktivasi dan elektrolit berbasis bio-karbonat dalam sel surya tersebut telah dipelajari. Penelitian ini dilakukan dalam empat tahap: (1) ekstraksi, isolasi dan karakterisasi bixin, (2) preparasi, karakterisasi dan aktivasi kaolinit, (3) studi adsorpsi bixin pada permukaan kaolinit dan TiO_2 , dan (4) pembuatan SSTB.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa aktivasi dengan amonia pada kaolinit terkalsinasi (metakaolinit) merupakan metode yang baik untuk menghasilkan kaolinit dengan luas permukaan spesifik yang sangat tinggi dan rasio Si/Al yang lebih tinggi (metakaolinit teraluminasi). Karakteristik tersebut menyebabkan kaolinit dapat secara efektif menyerap bixin. Adsorpsi monolapis bixin pada permukaan TiO_2 atau kaolinit lebih menguntungkan untuk mendapatkan efisiensi energi yang lebih tinggi. Elektrolit memiliki efek sinergis dengan metakaolinit teraktivasi untuk meningkatkan parameter listrik dari SSTB. Dibawah intensitas cahaya 200 W/m^2 , SSTB yang difabrikasi menggunakan foto-elektroda TiO_2 yang dimodifikasi oleh 5% metakaolinit teraluminasi dan sistem elektrolit KI/I_2 dalam karbonat asetat gliserol menghasilkan efisiensi energi $(0,050 \pm 0,006)\%$, lebih tinggi dibandingkan dengan SSTB yang terdiri dari foto-elektroda TiO_2 murni $(0,027 \pm 0,012)\%$. Penggunaan pasangan redoks LiI/I_2 dalam karbonat asetat gliserol menghasilkan randemen maksimum $(0,086 \pm 0,014)\%$. Fungsi penyimpanan dan penyaluran energi SSTB bekerja dengan baik sampai hari ketiga analisis. Pada saat itu, SSTB yang diproduksi menggunakan foto-elektroda TiO_2 yang dimodifikasi oleh metakaolinit teraluminasi 16 kali lebih stabil daripada SSTB yang diproduksi menggunakan foto-elektroda TiO_2 murni.

Kata kunci: bixin, sel surya tersensitasi pewarna, karbonat, kaolinit, metakaolinit

TABLE DES MATIERES

Introduction générale.....	1
Chapitre I: Etude bibliographique.....	9
1. Cellules Solaires Sensibilisées par Colorant (CSSC).....	11
1.1 Effet photovoltaïque.....	11
1.2 Principe de fonctionnement d'une cellule Grätzel.....	13
1.3 Matériaux utilisés dans la CSSC.....	15
1.3.1 Verres conducteurs.....	15
1.3.2 Couche de dioxyde de titane (TiO ₂).....	16
1.3.3 Colorant.....	18
1.3.4 Electrolyte.....	20
1.3.5 Contre-électrode.....	22
2. Bixine.....	22
2.1 Rocou (<i>Bixa orellana</i> L.)	22
2.1.1 Profil et leur distribution.....	22
2.1.2 Profil chimiques des graines.....	25
2.2 Méthodes d'extraction.....	26
2.2.1 Méthodes conventionnelles.....	26
2.2.2 Méthodes non conventionnelles.....	27
2.3 Propriétés chimiques et physiques.....	29
2.3.1 Comportement spectrale.....	29
2.3.2 Stabilité.....	30
2.4 Bixine dans une CSSC.....	33
3. Kaolinite.....	34
3.1 Définition et composition chimique.....	34
3.2 Transformations structurelles.....	37
4. Carbonates organiques.....	39
4.1 Carbonates organiques comme solvants.....	39
4.2 Intérêt de synthèse de carbonate cyclique biosourcé.....	41
Chapitre II: Protocole opératoire.....	55
1. Préparation de la bixine.....	57
1.1 Détermination la concentration totale de la bixine dans les graines de rocou utilisées.....	57
1.2 Extraction de la bixine par la technologie ASE (<i>Accelerated Solvent Extraction</i>) et conventionnelle.....	57
1.2.1 Extraction de la bixine par la technologie ASE.....	57
1.2.2 Extraction de la bixine par la méthode conventionnelle.....	58
1.3 Purification de la bixine par chromatographie flash.....	59
2. Préparation de la kaolinite.....	60
3.1 Activation de la kaolinite par les solutions acide et alcaline.....	60
3.2 Activation de la métakaolinite par l'ammoniaque (NH ₄ OH).....	60
3. Caractérisation de la matière organique et inorganique.....	61
3.1 Spectrophotométrie UV-visible.....	61
3.2 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	62
3.3 Chromatographie liquide haute performance (CLHP).....	62
3.4 Diffraction des rayons-x (DRX).....	63

3.5	Spectroscopie de rayons-x à dispersion d'énergie (EDS) couplée avec la microscopie électronique par balayage (SEM)...	64
3.6	Prosimètre.....	65
4.	Adsorption de la bixine sur la kaolinite et l'oxyde de titane.....	66
4.1	Adsorption de la bixine sur la kaolinite	66
4.2	Adsorption de la bixine sur l'oxyde de titane	67
5.	Production et test de cellules solaires sensibilisées par la bixine (CSSB).....	68
5.1	Méthode de fabrication.....	68
5.2	Méthodes de caractérisations.....	70
Chapitre III: Extraction et étude des propriétés électroniques de la bixine..		73
1.	Introduction.....	75
2.	Etude comparative des méthodes d'extraction de la bixine.....	76
2.1	Choisir les solvants verts.....	76
2.2	Rendement d'extraction.....	80
2.2.1	Analyse par spectrophotométrie UV-visible.....	80
2.2.2	Analyse par CLHP.....	83
3.	Purification et caractérisations de la bixine.....	88
3.1	Purification de la bixine par chromatographie flash.....	88
3.2	Caractérisation de la bixine.....	88
3.2.1	Spectrophotométrie UV-visible.....	88
3.2.2	Spectroscopie IRTF.....	89
3.2.3	CLHP.....	91
4.	Etude des propriétés électroniques de la bixine.....	91
4.1	Effets de solvant sur l'énergie de transition $S_0 \rightarrow S_2$	93
4.1.1	Théorie et calcul.....	93
4.1.2	Discussion.....	94
4.2	Effets de solvant sur les coefficients d'absorption de la bixine...	99
4.2.1	Théorie et calcul.....	99
4.2.2	Discussion.....	100
4.	Conclusion.....	102
Chapitre IV: Préparation de la Kaolinite Activée et Ses Propriétés d'Adsorption.....		109
1.	Introduction.....	111
2.	Activation à partir de la kaolinite naturelle.....	113
2.1	Caractérisations de kaolinite activées	113
2.2	Adsorption de la bixine sur la kaolinite.....	119
2.2.1	Transition électronique de la bixine.....	119
2.2.2	Effet du temps de contact.....	120
2.2.3	Effet de la concentration initiale de la bixine.....	121
2.2.4	Isothermes d'adsorption.....	122
2.2.5	Cinétiques d'adsorption.....	124
2.2.6	Etude d'interaction de la bixine par IRTF.....	126
3.	Activation à partir de la métakaolinite.....	128
3.1	Choix des produits chimiques.....	128
3.2	Calcination de la kaolinite pour obtenir la métakaolinite.....	130

3.3	Caractérisations de la métakaolinite activée.....	130
3.4	Adsorption de la bixine sur la métakaolinite activée.....	138
4.	Conclusion.....	140
Chapitre V : Elaboration des parametres affectant les performances de la		
	cellule solaire sensibilisée par la bixine (CSSB).....	145
1.	Introduction.....	147
2.	Elaboration de la photo-électrode.....	149
2.1	Etude de corrélation entre les caractéristiques d'adsorption de la	
	bixine sur la surface de TiO_2 avec les performances de la CSSB	149
2.1.1	Adsorption de la bixine sur la surface de TiO_2	150
2.1.2	Performances de BSSC à base de photo-électrode du TiO_2	151
2.2	Electrode à base de TiO_2 /kaolinite.....	155
3.	Effet de l'électrolyte.....	161
3.1	Elaboration de couple redox.....	161
3.2	Elaboration de carbonates organiques cycliques.....	163
4.	Stabilité et reproductibilité de la CSSB.....	170
5.	Circuit équivalent de la CSSB.....	175
6.	Conclusion.....	176
Conclusion générale et Perspectives.....		181
Conclusion générale.....		183
Perspectives.....		184
Annexe I Diagrammes de DRX.....		185
Annexe II Listes Publications.....		189

INTRODUCTION GENERALE



Introduction Générale

L'énergie est un élément important dans notre vie quotidienne. Les récentes chutes du prix de pétrole et du gaz ont incité chacun à prendre un regard attentif sur la question de l'énergie. Au 20^e siècle, la population a quadruplé et notre demande d'énergie a augmenté de 16 fois. La demande exponentielle d'énergie épuise nos réserves de combustibles fossiles à un rythme alarmant. Environ 13 térawatts (TW) d'énergie sont actuellement nécessaires pour maintenir le style de vie de 6,5 milliards de personnes dans le monde. En 2050, on estime qu'il faudra un supplément de 10 TW d'énergie propre pour maintenir le mode de vie actuel [1,2]. Afin de répondre à la demande d'énergie dans un avenir proche, nous serons obligés de trouver des ressources d'énergie alternatives renouvelables en prenant en considération la qualité de l'environnement.

Le soleil est l'une des sources d'énergie alternatives propres qui peut être développée, en particulier dans la forme de systèmes photovoltaïques. Les cellules photovoltaïques fournissent de l'électricité propre parce que l'énergie solaire peut être convertie directement en énergie électrique sans émission de dioxyde de carbone. L'énergie solaire est notamment disponible et distribuée sur la planète terrestre [3-5].

Le système photovoltaïque à base du dispositif classique de cellules de silicium a un rendement élevé de 30% sous lumière concentrée. Cependant, le coût de fabrication élevé empêche l'utilisation généralisée des cellules de silicium. En outre, plusieurs de ces matériaux, comme le CdTe, sont toxiques et ont une faible abondance naturelle [6]. Donc, des cellules photovoltaïques organiques peuvent éviter ces problèmes [7-10].

Les dispositifs photovoltaïques organiques classiques utilisent un donneur et un accepteur de matériaux organiques hétérocycliques qui favorisent la séparation de l'exciton en deux charges. Ces charges formées sont ensuite transportées aux électrodes par les mêmes matériaux organiques qui sont utilisés pour la génération d'un exciton. Les matériaux organiques utilisés dans ces systèmes doivent avoir de bonnes propriétés de collecte de la lumière et de transport de charges qui sont une tâche difficile à réaliser [6,8-10].

D'autre part, la cellule solaire sensibilisée par colorant (CSSC) réalise séparément les deux exigences [6]: (1) la génération de charges se fait à l'interface de la photo-électrode et du colorant, (2) le transport de charges est effectué par la photo-électrode et l'électrolyte. Ainsi, l'optimisation des propriétés spectrales peut être faite en modifiant simplement le colorant, tandis que les propriétés de transport de charges peuvent être améliorées par optimisation de la photo-électrode et la composition de l'électrolyte. Les CSSC ont également attiré beaucoup d'attention car elles peuvent offrir de bons rendements de conversion de l'énergie. Les CSSC sont faciles à fabriquer et le coût de fabrication est plus faible que celui des cellules photovoltaïques en silicium [11,12].

Généralement, la structure de la CSSC se compose d'une photo-électrode semi-conductrice en TiO_2 déposée sur un verre conducteur. Le ruthénium est utilisé comme colorant sensibilisateur avec un électrolyte contenant un couple redox et une contre-électrode à base de platine. Ces matériaux ont une efficacité maximale de 10-11% sous lumière concentrée [13]. Cependant, le ruthénium et plusieurs matériaux utilisés dans ces cellules sont toxiques et relativement chers car ils ont une faible abondance naturelle [11].

Ainsi, dans cette étude, nous utilisons la bixine comme colorant sensibilisateur et le couple TiO_2 /kaolinite comme photo-électrode. Les solvants verts adaptés pour l'extraction et la solubilisation de la bixine ont été évalués. Les solvants à base de carbonates biosourcés appropriés pour le couple redox I^-/I_3^- ont été également élaborés. En outre, nous utilisons une contre-électrode à base de carbone mésoporeux ce qui permettra à la CSSC générée dans cette étude d'être respectueuse de l'environnement.

La bixine est un pigment du groupe des apocaroténoïdes obtenu à partir de graines du rocou (*Bixa orellana* L.) [14]. Elle porte un groupe carboxylique à une extrémité et un groupe carboxyester à la deuxième extrémité de la chaîne hydrocarbonée. Ce qui lui permet d'être facilement liée à la surface du film de photo-électrode et facilite l'injection d'électrons dans la bande de conduction de la photo-électrode. La structure chimique de la bixine contient un système conjugué de doubles liaisons, par lequel le pigment a la capacité de capter et d'absorber l'énergie du soleil. La bixine a la capacité d'absorber les UV-A, UV-B et UV-C

avec des coefficients d'absorption dans les solvants polaires aprotiques de plus de $10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Ce qui est un avantage des colorants en tant que sensibilisateurs dans les CSSC [15-17].

Gómez-Ortíz *et al.* [16] ont utilisé la bixine extraite des graines du rocou comme sensibilisateur. Leur meilleur résultats en efficacité est 0,53%. Comme test caroténoïde, la bixine possède l'inconvénient d'une l'instabilité à la lumière, à la température et à l'oxygène. Par conséquent, des efforts ont été faits pour augmenter la stabilité de la bixine afin de la rendre apte à une plus large gamme d'applications, en incorporant cette molécule dans l'espace inter-feuillet ou à la surface de minéraux argileux, dont l'un est la kaolinite [18].

La kaolinite est un type d'argile avec une structure en couches et micronisée ($<2\mu\text{m}$). La structure de la kaolinite est constituée d'une couche de feuillets tétraédriques d'oxyde de silicium et d'une couche de feuillets octaédriques d'hydroxyde d'aluminium. Les feuillets de silicium et d'aluminium de la kaolinite sont disposées en multicouche. L'espace inter-feuillet peut être intercalé par les molécules organiques polaires et non polaires. L'avantage de l'utilisation de la kaolinite est sa capacité à adsorber les molécules organiques comme la bixine [19-22]. En outre, Rahmalia [23] a rapporté que la bixine immobilisée sur la kaolinite naturelle présente une cinétique de dégradation plus lente par rapport à la bixine pure sous illumination UV.

L'activation acide ou alcaline de la kaolinite est effectuée pour améliorer les caractéristiques de la kaolinite naturelle en augmentant le rapport Si/Al et peut donc faciliter les interactions entre la kaolinite et l'adsorbat. En raison de la forte passivité de la kaolinite, l'activation acide ou alcaline a été également étudiée à partir de la métakaolinite. Cela parce que les recherches récentes ont montré que le silicium peut agir comme un semi-conducteur en collaborant avec oxyde de titane dans une CSSC afin de produire du courant et une tension qui donnent un bon rendement de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique [24].

L'élaboration des solvants à base de carbonates organiques cycliques biosourcés pour le couple redox I^-/I_3^- est associée aux avantages de ces molécules. En plus d'afficher, une faible (éco) toxicité, ils ont aussi un point d'ébullition élevé (plus de 300°C), qui permet leur stabilité thermique. En ce qui concerne leur

polarité, ces carbonates organiques cycliques appartiennent à une classe de solvants hautement polaires et aprotiques, ce qui ne provoque pas la désorption et la dégradation de la bixine adsorbée à la surface des photo-électrodes [25].

En raison des motifs susmentionnés, le sujet de cette thèse est d'examiner les paramètres de performances de photo-électrodes de TiO_2 modifiées par la kaolinite activée et d'électrolyte à base de carbonates biosourcés dans une cellule solaire sensibilisée par la bixine (CSSB). Pour réaliser cette thèse, 4 étapes ont été effectuées: (1) extraction, purification et caractérisation de la bixine, (2) préparation, activation et caractérisation de la kaolinite, (3) étude d'adsorption de la bixine sur la surface de la kaolinite et du TiO_2 , et (4) fabrication des CSSB.

Pour mener à bien ces travaux, plusieurs questions sont posées et traitées dans ce manuscrit:

- (1) Quelle est la méthode et quels sont les solvants adaptés pour l'extraction efficace de la bixine ?
- (2) Quelles sont les caractéristiques spectrales de la bixine, en particulier les changements de ses énergies de transitions S_0 - S_2 et ses coefficients d'absorption dans différents solvants ?
- (3) Quelles sont les caractéristiques de la kaolinite et la métakaolinite activées à température ambiante ?
- (4) Quelles sont les caractéristiques d'adsorption de la bixine sur les kaolinites et les TiO_2 et leurs corrélations avec des performances de CSSB?
- (5) Quels sont les rôles de la kaolinite dans les CSSB ?
- (6) Quels sont le couple redox et le carbonate organique cyclique approprié pour améliorer les performances de la CSSB ?

L'organisation de ce manuscrit est présenté dans la Figure 1.

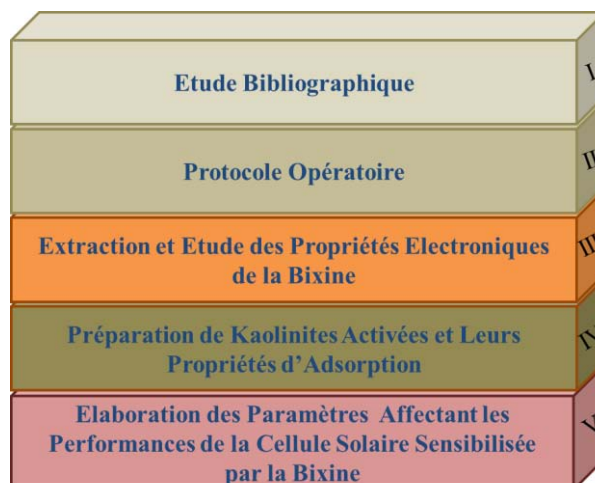


Figure 1: Organisation du manuscrit

Références

1. BP Statistical Review of World Energy June 2015, 64th edition, bp.com/statisticalreview, 2015.
2. Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Solar Energy Utilization, Basic Research Needs for Solar Energy Utilization, April 18-21, U.S. Department of Energy, 2005.
3. Hersch, P., Zweibel, K., Basic Photovoltaic Principles and Methods, Solar Energy Research Institute, U.S. Department of Energy, Colorado, 1982.
4. Green, M.A., Photovoltaic Principles, Physica E 14 (2002), 11-17.
5. Loschi, H.J., Iano, Y., León, J., Moretti, A., Conte, F.D., Braga, H., A Review on Photovoltaic Systems: Mechanisms and Methods for Irradiation Tracking Prediction, Smart Grid and Renewable Energy 6 (2015), 187-208.
6. Nazeeruddin, Md.K., Baranoff, E., Grätzel, M., Dyes-Sensitized Solar Cells: A Brief Overview, Solar Energy 85 (2011), 1172-1178.
7. Galagan, Y., De Vries, I.G., Langen, A.P., Andriessen, R., Verhees, W.J.H., Veenstra, S.C., Kroon, J.M., Technology Development for Roll-to-Roll Production of Organic Photovoltaics, Chemical Engineering and Processing 50 (2011), 454-461.
8. Ghidichimo, G., Filippelli, L., Organic Solar Cells: Problems and Perspectives, International Journal of Photoenergy 1 (2010), 1-11.
9. Hang, H., Huang, J., Organic and Hybrid Solar Cells, Springer International Publishing, Switzerland, 2004.
10. Bagher, A.M., Comparison of Organic Solar Cells and Inorganic Solar Cells, International Journal of Renewable and Sustainable Energy 3 (2014), 53-58.
11. Liu, Z., Theoretical Studies of Natural Pigments Relevant to Dye-Sensitized Solar Cells, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 862 (2008), 44-48.
12. Grätzel, M., Dye-Sensitized Solar Cells, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 4 (2003), 145-153.
13. Grätzel, M., Perspectives for Dye-Sensitized Solar Cells, Progress in Photovoltaics: Research and Applications 8 (2000), 171-185.

14. Giuliano, G., Rosati, C., Bramley, P.M., To Dye or Not to Dye: Biochemistry of Annatto Unveiled, *Trends in Biotechnology* 21 (2003) 513-516.
15. Ruiz-Anchondo, T., Flores-Holguín, N., Glossman-Mitnik, D., Natural Carotenoids as Nanomaterial Precursors for Molecular Photovoltaics: A Computational DFT Study, *Molecules* 15 (2010), 4490–4510.
16. Gómez-Ortíz, N.M., Vázquez-Maldonado, I.A., Pérez-Espadas, A.R., Mena-Rejón, G.J., Azamar-Barrios, J.A., Oskam, G., Dye-sensitized Solar Cells with Natural Dyes Extracted from Achiote Seeds, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94 (2010), 40-44.
17. Rios, A. de O., Mercadante, A.Z., Borsarelli, C.D., Triplet State Energy of the Carotenoid Bixin Determined by Photoacoustic Calorimetry, *Dyes Pigments* 74 (2007), 561-565.
18. Hiendro, A., Hadary, F., Wahyuni, N., Rahmalia, W., Enhanced Performance of Bixin-Sensitized TiO₂ Solar Cells with Activated Kaolinite, *International Journal of Engineering Research and Innovation* 4 (2012), 40-44.
19. Belver, C., Bañares Muñoz, M.A., Vicente, M.A., Chemical Activation of a Kaolinite Under Acid and Alkaline Conditions, *Chemistry of Materials* 14 (2002), 2033-2043.
20. El Berrichi, F., Zen, S., Removal of Anionic Dyes from Aqueous Solutions Using Local Activated Kaolins as Adsorbers, *Proceedings of the 2014 International Conference on Power Systems, Energy, Environment*, 191-196.
21. Fafard, J., Lyubimova, O., Stoyanov, S.R., Dedzo, G.K., Gusarov, S., Kovalenko, A., Detellier, C., Adsorption of Indole on Kaolinite in Nonaqueous Media: Organoclay Preparation and Characterization, and 3D-RISM-KH Molecular Theory of Solvation Investigation, *Journal of Physical Chemistry C* 117 (2013), 18556-18566.
22. Khan, T.A., Dahiya, S., Ali, I., Use of Kaolinite as Adsorbent: Equilibrium, Dynamics and Thermodynamic Studies on the Adsorption of Rhodamine B from Aqueous Solution, *Applied Clay Science* 69 (2012), 58-66.
23. Rahmalia, W., Synthesis of Kaolinite-Bixin Organoclay and Their Photostability Test, Thesis, Magister of Biology, Christian University of Satya Wacana, Salatiga, Indonesia, 2009.
24. Xiong, L., Li, J., Yu, Y., Energy Storage in Bifunctional TiO₂ Composite Materials under UV and Visible Light, *Energies* 2 (2009), 1009-1030.
25. Schäffner, B., Schäffner, F., Verevkin, S.P., Börner, A., Organic Carbonates as Solvents in Synthesis and Catalysis, *Chemical Reviews* 110 (2010), 4554–4581.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE



1. Cellules Solaires Sensibilisées par Colorant (CSSC)

1.1 Effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque a été découvert en 1839 par le physicien français, Antoine-César Becquerel. Il est le premier à mettre en évidence l'existence d'un photo-courant quand une électrode de platine recouverte de bromure ou de chlorure d'argent est activée en solution aqueuse [1]. Le mot 'photovoltaïque' est composé de deux parties: le préfixe 'photo', dérivé du mot grec désignant lumière ou clarté et le suffixe 'volt' relatif au physicien Allesandro Volta, connu pour ses travaux sur l'électricité. Ainsi, photovoltaïque peut être littéralement traduit par lumière-électricité. C'est un phénomène physique propre à certains matériaux appelés semi-conducteurs qui produisent de l'électricité lorsqu'ils sont exposés à la lumière [2].

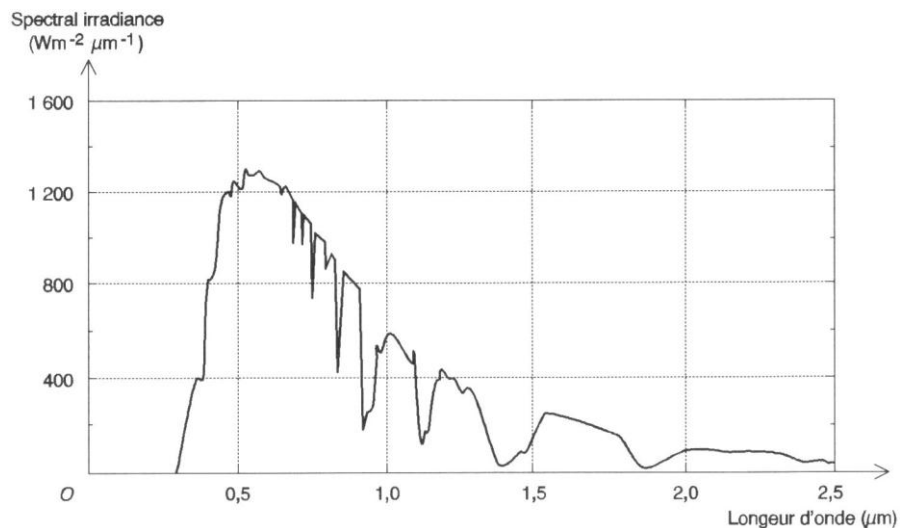


Figure 1.1: Spectre solaire énergétique normalisé à 100 mW/cm²

La lumière du soleil se compose de photons contenant une énergie correspondant aux différentes longueurs d'onde du spectre solaire. Il émet un rayonnement dont la longueur d'onde s'étend de l'ultraviolet (0,2 μm) à l'infrarouge lointain (2,5 μm). La majorité des photons qu'émet le soleil se situe dans le visible, autour d'un pic à 0,5 μm, soit 500 nanomètres (nm), c'est à dire dans la zone visible (Figure 1.1) [3].

L'énergie solaire reçue à la surface de la terre est de l'ordre de $1,75 \times 10^{14}$ kJ par seconde soit l'équivalent de $1,5 \times 10^{18}$ kWh par an. Cette énergie correspond à 10000 fois la consommation énergétique mondiale en 2000. L'irradiation solaire à la surface de la terre varie entre 0 et 1000 W/m^2 . Cette valeur dépend de la position géographique, de l'altitude et des conditions climatiques. En dehors de l'atmosphère, l'irradiation est de l'ordre de 1400 W/m^2 .

Pour produire l'électricité à partir du rayonnement solaire, l'effet photovoltaïque se met en œuvre dans les cellules photovoltaïques ou photopile. Ce principe repose sur la technologie des semi-conducteurs. Il consiste à utiliser les photons pour libérer des électrons et créer une différence de potentiel entre les bornes de la cellule, qui génère un courant électrique continu [4]. La sensibilité de la photopile ne couvre pas la totalité du spectre du rayonnement solaire. Tout comme l'œil humain, elle n'est sensible qu'à une partie du spectre électromagnétique. La photopile n'est sensible qu'à une partie du rayonnement solaire, avec des différences notables suivant les technologies utilisées [5]. Il faut que l'onde électromagnétique ait une fréquence minimale et donc une énergie suffisante pour que les électrons puissent quitter la bande de valence. Certaines photopiles sont plus sensibles aux rayons infrarouge ($\lambda > 800 \text{ nm}$) et d'autres au rayonnement visible ($400 < \lambda < 800 \text{ nm}$).

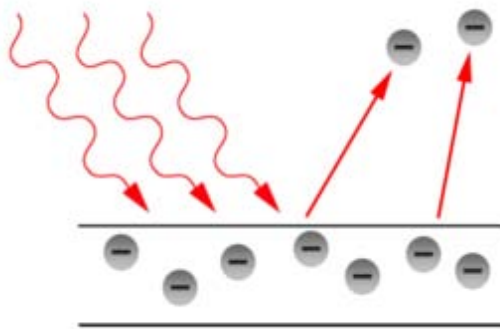


Figure 1.2: L'effet photovoltaïque, l'onde électromagnétique incidente éjecte les électrons du matériau

Albert Einstein, qui a reçu le prix Nobel de physique en 1921 pour son explication de l'effet photovoltaïque, a présenté la même réflexion. Il s'agit dans ce cas d'un transfert d'énergie des photons incidents (Figure 1.2), où les grains de

lumière sont absorbés par un ou plusieurs électrons de la périphérie des atomes du matériau. Les électrons excités sont alors libérés de l'attraction du noyau de l'atome. Ils ont de plus assez d'énergie pour pouvoir être accélérés par un champ électrique, ce qui engendre un courant électrique. En d'autres mots, la production d'électricité est liée à la production d'électrons grâce aux photons de la lumière qui éclairait le dispositif. Plus les photons frappent la cellule, plus la quantité d'électricité produite est importante. Pour un éclairage donné, cette quantité dépend du rendement de conversion de la photopile (énergie produite/énergie reçue) [6].

1.2 Principe de fonctionnement d'une cellule Grätzel

La technologie de la CSSC est inventée par Michael Grätzel à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne dans les années 1990. Elle est également connue sous le nom de cellule Grätzel. Ce sont des cellules photovoltaïques de dernière génération. La CSSC offre une alternative prometteuse aux cellules solaires conventionnelles et onéreuses à base de silicium [7]. Elle mime la photosynthèse dans la plante de la même façon que les chlorophylles et les caroténoïdes convertissent la lumière en énergie.

La CSSC contient généralement cinq composants essentiels [8-10]: (1) un support mécanique transparent revêtu des oxydes conducteurs, (2) un film semi-conducteur, (3) un sensibilisateur adsorbé sur la surface du semi-conducteur, (4) un électrolyte contenant un médiateur d'oxydo-réduction (un couple redox), généralement I^-/I_3^- , (5) une contre-électrode capable de régénérer le couple redox, par exemple le platine. Les principes de fonctionnement d'une CSSC sont représentés dans la Figure 1.3.

La première étape est l'absorption des photons par le sensibilisateur S (Eq. 1.1), conduisant au sensibilisateur excité S^* . Les électrons excités sont injectés à la bande de conduction de la photo-électrode semi-conductrice de dioxyde de titane en laissant s'oxyder le sensibilisateur S^+ (Eq. 1.2). Les électrons injectés ensuite sont transportés dans un système d'oxydo-réduction (Eq. 1.3). Ici, il y a un rôle important de l'électrolyte. En plus du moyen de transport des électrons, l'électrolyte sert également à régénérer les électrons du colorant à l'état excité

pour revenir à l'état neutre. Puisque l'électrolyte a été réduit, il sera oxydé par un autre couple d'électrolyte avec l'aide de la cathode par la suite (Eq. 1.4).

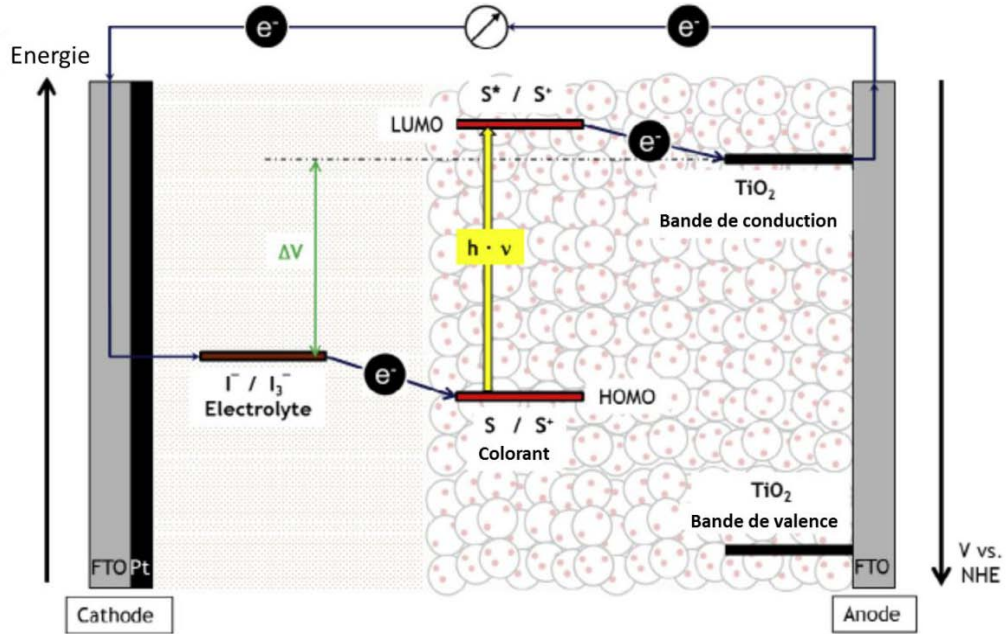
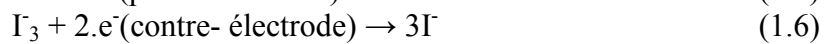


Figure 1.3: Principe de fonctionnement d'une CSSC [8]



Ce cycle est bien régénératif, puisque aucune substance n'a été consommée ou produite durant le processus. Cependant, certaines réactions peuvent se produire et provoquer une diminution significative de l'efficacité d'une CSSC. Ils sont la recombinaison des électrons injectés soit avec le sensibilisateur oxydé (Eq.1.5) ou avec le couple redox oxydé à la surface de TiO_2 (Eq.1.6)



Les vitesses des réactions et des recombinaisons sont donc très importantes dans ce cycle. Pour que ce cycle se fasse dans ce sens, et pas dans un autre, la vitesse d'injection des électrons dans le semi-conducteur doit être très rapide. Le

transfert de charges doit être le plus rapide de toutes les réactions dans le cycle (elle est de l'ordre de la femtoseconde) pour ne pas que le colorant puisse se recombinaison avec l'électron et revenir à sa configuration initiale (de l'ordre de la microseconde) ou que l'électron émis réagisse avec l'électrolyte.

1.3 Matériaux utilisés dans la CSSC

Le rendement total ou l'efficacité de conversion d'énergie d'une CSSC dépend de l'optimisation et de la compatibilité de chacun de ses constituants. Dans cette partie, nous allons présenter les matériaux qui sont souvent utilisés dans une CSSC.

1.3.1 Verres conducteurs

La plupart des verres conducteurs utilisés dans une CSSC sont polycristallins ou sont constitués de microstructures amorphes. Afin de rendre ce verre conducteur, une couche d'oxyde conductrice est nécessaire. Une électrode conductrice transparente (TCO: *transparent conductive oxide*) adaptée pour un transport efficace de charges dans une CSSC doit à la fois avoir une conductivité électrique élevée (supérieure à 10^3 S/cm) et présenter une transparence élevée (plus de 80% de transmission de la lumière incidente) [11]. Cependant, l'augmentation de la transparence conduit fréquemment à une diminution concomitante de la conductivité des oxydes métalliques. Elle doit également avoir une bande interdite inférieure à 380 nm pour éviter l'absorption de la lumière sur la majorité du spectre solaire. En outre, ses propriétés électriques et optiques doivent être stables thermiquement jusqu'à 500°C, température usuelle de recuit des électrodes poreuses utilisées dans les CSSC [12].

Il existe deux principaux matériaux transparents et conducteurs utilisés dans les CSSC [12,13]: (1) L'oxyde d'indium dopé à l'étain ou *indium thin oxide*/ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) dont les propriétés électriques diminuent avec la température. Ce type de TCO est surtout utilisé pour les cellules solaires organiques et les systèmes flexibles. (2) L'oxyde d'étain dopé au fluor ou *fluorine-doped tin oxide*/FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$). Bien que moins conducteurs que l'ITO, les verres FTO présentent une meilleure résistance thermique (Figure 1.4) [12], ce

qui les rend plus stables, permettant ainsi leur utilisation dans les dispositifs photovoltaïques hybrides comme les CSSC. Quelques recherches rapportent que les CSSC les plus efficaces utilisent des verres conducteurs à base de FTO [12,14-15].

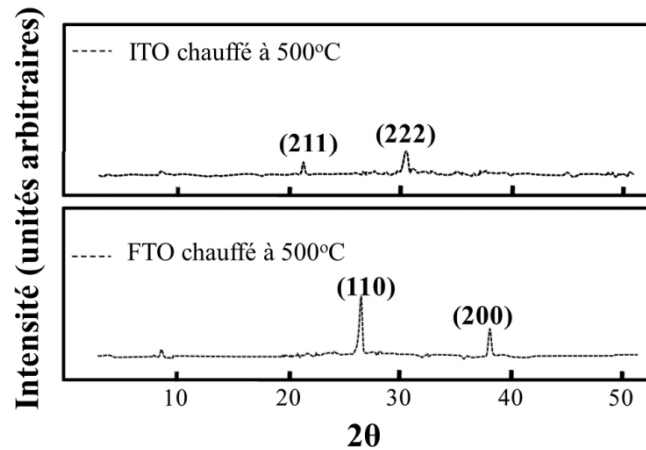


Figure 1.4: Diagrammes de DRX obtenus à partir d'un dépôt ITO et FTO [12]

1.3.2 Couche de dioxyde de titane (TiO_2)

La couche de semi-conducteur nanostructuré est cruciale pour le fonctionnement d'une CSSC puisqu'elle contrôle les performances au travers de la collecte des photons par l'adsorption du colorant sur la surface, la séparation des charges par sa configuration électronique, ainsi que le transport et la recombinaison des charges. La couche poreuse de TiO_2 est la plus largement utilisée dans cette application [8,16-18].

Les dioxydes de titane sont des composés présentant une très grande stabilité dans le temps vis-à-vis des milieux corrosifs et elles ont une large bande interdite ($E_g > 3 \text{ eV}$). Ce qui permet de les rendre transparentes aux émissions solaires dans le visible [16]. Il y a trois types de dioxydes de titane. (1) Anatase, elle représente la structure cristallographique (quadratique) la plus utilisée dans les cellules hybrides avec une densité de $3,89 \text{ g/cm}^3$. Elle est facilement mise en œuvre du fait de sa cristallisation à basse température (400°C). Elle possède un gap de $3,2 \text{ eV}$ (limite d'absorption à 388 nm). (2) Rutile, elle est formée à haute température à partir de TiO_2 . Elle est quelques fois utilisée dans les cellules hybrides mais mélangée avec de l'anatase. Elle possède un gap de $3,0 \text{ eV}$ (limite

d'absorption à 413 nm) et cristallise à 700°C. (3) Brookite, elle est assez difficile à produire et n'est presque pas utilisée dans les dispositifs photovoltaïques hybrides sensibilisés [16,19]. Les structures cristallographiques de ces types sont présentées dans la Figure 1.5.

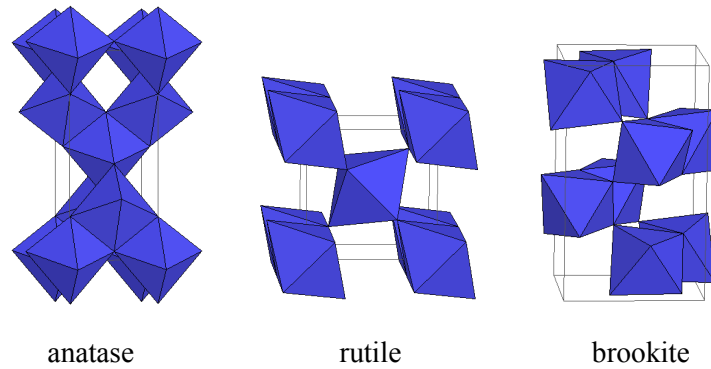


Figure 1.5: Structures cristallographiques des formes de dioxyde de titane

Parmi les trois types cristallins du TiO_2 , l'anatase est la phase préférée en raison de sa grande valeur de gap conduisant à un quasi-niveau de Fermi plus élevé et donc à une tension de circuit ouvert plus importante. Par ailleurs, la morphologie de la couche de semi-conducteur est aussi importante. Quelques études montrent que le taux de conversion des photons incidents par rapport à la quantité d'électrons qui sortent de la CSSC était multiplié par 700 lorsqu'on passait d'un monocristal d'anatase (faible surface spécifique) à une couche de nanoparticules d'anatase (haute surface spécifique). Des études réalisées avec des électrodes de TiO_2 à structure rutile montrent une diminution de 30% du courant de court-circuit par rapport à la même cellule effectuée avec des films d'anatase alors que le potentiel de circuit ouvert reste quasi identique [20-22].

Partant de ce constat, un grand nombre d'études a porté sur le développement de nouvelles architectures de couches à l'échelle nanométrique: nanoparticules, nano-colonnes, méso-pores, nano-fils, nano-fleurs, nanotubes. Zhang *et al.* ont montré que les CSSC fabriquées avec le ZnO mésoporeux ont les meilleurs résultats en terme d'efficacité de conversion d'énergie par rapport aux différentes morphologies qu'ils ont développées. D'autres semi-conducteurs

comme le TiO_2 ou le ZnO (E_g 3,4 eV) [23] ont aussi été étudiés, tels que le SnO_2 (E_g 3,8 eV) [24], le Nb_2O_5 (E_g 3,5 eV) [25], le WO_3 (E_g 3,3 eV) [26].

1.3.3 Colorant

En tant que sensibilisateur, le colorant idéal doit couvrir une large partie du spectre solaire entre 400 et 800 nm ainsi que dans le proche infrarouge (NIR) car plus de 40% de l'énergie solaire est émise dans le visible. En outre, le coefficient d'extinction molaire (le coefficient d'absorption) ϵ du colorant doit être le plus élevé possible pour assurer une absorption maximale à la couche chimisorbée. Les valeurs minimum du coefficient d'absorption du colorant sont $10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [8].

Afin d'assurer une meilleure injection des électrons, le niveau énergétique de la LUMO du colorant doit être supérieur à celui du dioxyde de titane. Généralement, le colorant est substitué par des groupements carboxylates ou phosphates. Ces groupements facilitent l'absorption du colorant à la surface de l'oxyde métallique par chimisorption. En diminuant la distance entre le colorant et le dioxyde de titane, le taux d'injection des électrons est plus important [8,17,27-30].

Bien que plusieurs complexes de métaux de transition aient été testés [31-36], le photovoltaïque réalisé avec des complexes de ruthénium de polypyridyl avec deux ligands 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine et ligands thiocyanate montre la meilleure performance à la fois en termes de rendement de conversion et de stabilité à long terme. Ce colorant a le coefficient d'absorption $1,41 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 400 nm et $1,45 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 535 nm. Les groupes carboxylates permettent l'immobilisation des sensibilisateurs à la surface du film semi-conducteur par la formation de liaisons bidentées et esters, tandis que les groupes de (-NCS) peuvent améliorer l'absorption de la lumière dans la zone visible [8]. Bien que le ruthénium présente certains avantages, il est cependant une ressource non renouvelable, relativement chère et toxique. Par conséquent, les colorants organiques ayant des caractéristiques similaires et même des coefficients d'extinction plus élevés ont été récemment signalés [17,29].

Pendant des milliers d'années, les colorants ont été obtenus à partir de sources naturelles, telles que les plantes et les animaux. En dépit du fait que les

colorants synthétiques ont remplacé de nombreux colorants naturels pour les besoins commerciaux, ces colorants naturels détiennent toujours un grand intérêt et sont largement utilisés par les artisans à travers le monde. La plupart des colorants largement étudiés comme sensibilisateurs dans une CSSC sont les caroténoïdes, les chlorophylles, les polyphénols, les anthocyanines, par exemple la cyanine, la cyanidine, la crocétine, la phycocyanobiline, la hémicyanine, les coumarines, les porphyrines, les squaraines, les phtalocyanines, les pérylènes, etc [17,28,31-34].

Les caroténoïdes sont des pigments organiques d'origine naturelle dans les chromoplastes de plantes et d'autres organismes photosynthétiques comme les algues, et dans certains types de champignons et les bactéries, où ils ont des fonctions et des actions diverses et importantes. Une de ces fonctions est de récolter la lumière du soleil. Les longueurs d'onde d'absorption des caroténoïdes sont comprises entre 400-700 nm, dans le spectre de lumière visible.

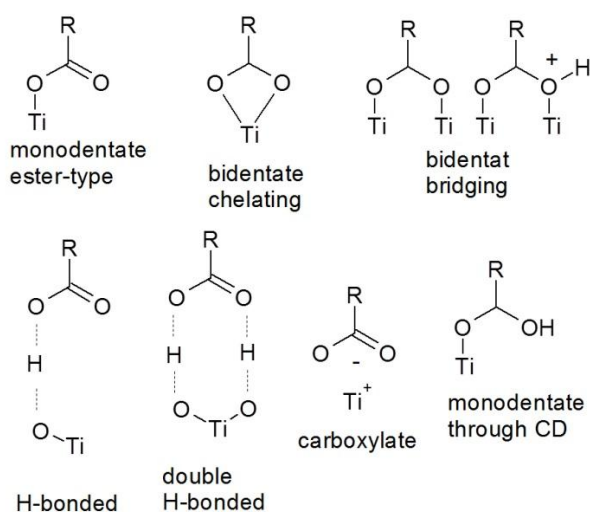


Figure 1.6: Modes de liaisons possibles d'un groupe COOH au TiO_2

Ruiz-Anchondo *et al.* [17] ont rapporté les résultats des calculs de structure et de propriété moléculaire de plusieurs caroténoïdes naturels (crocétine, bixine, norbixine, trans-bixine, et acide rétinolique) qui pourraient être d'intérêt pour les CSSC en utilisant des méthodes de fonctionnelle de la densité. Tous ont des groupes acides carboxyliques dans leur structure, qui leur permettent d'être

facilement liés à la surface des films semi-conducteurs [34], et de permettre l'injection d'électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur. Les modes de liaisons possibles d'un groupe COOH au TiO₂ sont montrés dans le Figure 1.6 [35].

1.3.4 Electrolyte

Un électrolyte est une substance conductrice car elle contient des ions mobiles. En tant que composant de base, l'électrolyte joue un rôle important dans le processus de conversion de la lumière en électricité. Les électrolytes employés dans une CSSC peuvent être classés comme liquide, solide, ou quasi-solide.

Plusieurs aspects sont essentiels pour tous les électrolytes dans une CSSC [36-41]:

- (1) L'électrolyte doit être capable de transporter le porteur de charges de la photo-électrode et la contre-électrode. Après que le colorant ait injecté des électrons dans la bande de conduction de TiO₂, le colorant oxydé doit être réduit à son état fondamental rapidement. Donc, le choix de l'électrolyte devrait prendre en compte le potentiel d'oxydo-réduction du colorant et sa régénération.
- (2) L'électrolyte doit être capable de permettre la diffusion rapide de porteurs de charge (de conductivité supérieure) et de produire un bon contact interfacial avec la couche nanocristalline poreuse et la contre-électrode. Pour les électrolytes liquides, il est nécessaire d'empêcher la perte de l'électrolyte liquide par des fuites et/ou par évaporation de solvant.
- (3) L'électrolyte doit avoir une stabilité à long terme, notamment une stabilité chimique, thermique, optique, électrochimique, et interfaciale, qui ne provoque pas la désorption et la dégradation du colorant adsorbé à la surface de la photo-électrode.
- (4) L'électrolyte ne doit pas présenter une absorption significative dans la gamme de la lumière visible. Pour l'électrolyte contenant le couple redox I⁻/I₃⁻, la concentration I⁻/I₃⁻ doit être optimisée car I₃⁻ montre la couleur avec laquelle il peut réduire l'absorption de la lumière visible par le colorant. Des ions I₃⁻ peuvent également réagir avec les électrons injectés et augmenter le courant d'obscurité.

La première CSSC rapportée par Grätzel utilisant un électrolyte liquide organique contenant LiI/I_2 , a obtenu un rendement de conversion de la lumière en électricité d'environ 7,1% sous irradiation de 1,5 AM, 100 mW/cm². De nombreux types d'électrolytes liquides contenant le couple redox de l'iodure/triiodure et des solvants organiques à haute constante diélectrique ont été étudiés comme l'acétonitrile (AcN), le carbonate d'éthylène (EC), le 3-méthoxypropionitrile (MePN), le carbonate de propylène (PC), la γ -butyrolactone (GBL), et le N-méthylpyrrolidone (NMP), et quelques DSSC à haute performance photovoltaïque ont été obtenues [9,10].

Les problèmes potentiels du fait de l'utilisation des électrolytes liquides tels que la volatilisation de solvants organiques sont considérés comme une partie des facteurs critiques qui limitent la performance à long terme et l'utilisation pratique des CSSC. Ainsi, les chercheurs ont cherché à trouver des électrolytes plus stables pour résoudre le problème. Les électrolytes solides organiques ou inorganiques comme les matériaux de transport de trous ont été développés par la suite, mais ils ne sont pas satisfaisant pour l'application pratique d'une CSSC en raison de leur faible efficacité de conversion de puissance [36,39].

L'électrolyte à l'état de quasi solide ou à l'état de gel, est un état particulier de la matière, ni liquide ni solide, ou à l'inverse à la fois liquide et solide. En général, un électrolyte à l'état quasi-solide est défini comme un système qui se compose d'un réseau de polymère gonflé avec des électrolytes liquides. Grâce à leur structure de réseau hybride unique, les électrolytes à l'état quasi-solide possèdent à la fois la propriété cohésive d'un solide et la propriété de transport par diffusion d'un liquide. Notamment, ils montrent une meilleure stabilité à long terme par rapport aux électrolytes liquides. Ils ont également toujours les avantages des électrolytes liquides dont une conductivité ionique élevée et une excellente propriété de contact interfacial. Les électrolytes à l'état quasi-solide sont habituellement préparés par incorporation d'une grande quantité d'un électrolyte liquide organique en matrice monomère ou polymère organique [42-47].

1.3.5 Contre-électrode

La contre-électrode est l'électrode sur la face opposée à la photo-électrode. Elle sert à la régénération des colorants en catalysant la réduction du tri-iodure à la couche de TCO. Généralement, la contre-électrode utilisée est un verre transparent conducteur sur lequel est déposé du platine (Pt) [8-10,48]. Malgré les très bonnes performances des cellules, le platine et les verres avec TCO restent très coûteux. Les matériaux carbonés sont des alternatives prometteuses au platine étant donné leur haute conductivité électronique, leur résistance face à la corrosion par I_2 , leur activité catalytique vis-à-vis de la réduction des tri-iodures, et leur coût raisonnable.

Diverses matières carbonées comprenant les nanofibres de carbones, le graphène, le noir de carbone, les nanotubes de carbones, les carbones mésoporeux, les carbones sphérules, qui sont moins coûteux que le Pt sont en train de percer. La CSSC à base de ces matières carbonées a montré une performance comparable à celle des dispositifs à base de Pt en termes de courant de court-circuit (*short circuit current*/Isc) et de tension en circuit ouvert (*open circuit tension*/Voc). La mesure utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a indiqué que les contre-électrodes de carbone ont montré une plus faible résistance de transfert de charge (*resistance charge transfer*/Rct), suggérant que les contre-électrodes de carbone sont des électro-catalyseurs efficaces pour les CSSC. En outre, la résistance série des contre-électrodes à base de matières carbonées a été trouvée comme étant un peu plus élevée que celle des cellules de Pt, conduisant à un facteur de remplissage (FF) qui est légèrement inférieur [49-55].

2. Bixine

2.1 Roucou (*Bixa orellana* L.)

2.1.1 Profil et leur distribution

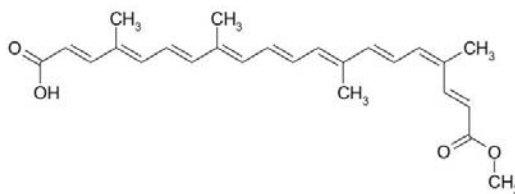


Figure 1.7: Structure de la *cis*-bixine

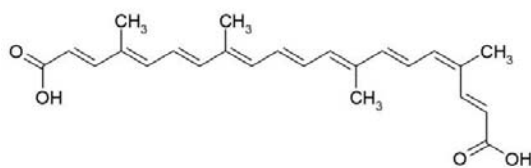


Figure 1.8: Structure de la *cis*-norbixine

Le rocou est un arbuste à feuilles persistantes ou un petit arbre (2-8 m de haut) connu comme l'arbre rouge à lèvres en raison de son colorant rouge-orange sur ses graines. Les populations d'Amérique du Sud ont utilisé ces graines pour colorer leurs corps et leurs lèvres. Le nom d'espèce de cette plante provient du scientifique conquistador espagnol, Francisco de Orellana. Le rocou est une plante unique parce qu'elle est la seule espèce de la famille des *Bixaceae* et est la seule source de bixine ($C_{25}H_{30}O_4$, Numéro de CAS: 39937-79-5, Figure 1.7) et de norbixine (9'-*cis*-6,6'-diapocarotène-6,6'dioïque acid, $C_{24}H_{28}O_4$; Numéro de CAS: 626-76-6, Figure 1.8) [56].



Figure 1.9: *Bixa orellana*

Les feuilles sont grandes, jusqu'à 22 cm de long et 12 cm de large, ovales, simples, et disposées alternativement. Les marges des feuilles sont ondulées, des veines rougeâtres sont présentés, et les bases de la lame et le pétiole sont gonflées par la présence de stipules. L'inflorescence est une panicule terminale dont les

fleurs ont jusqu'à 6 cm de diamètre. Il y a 5 sépales charnus verts et 6 pétales blancs, roses ou mauves. Les étamines sont nombreuses, avec des anthères crème et des filaments qui sont jaunes à la base et violacés aux extrémités. Le pistil a une couleur rose et présente une stigmatisation aux deux lobes et un ovaire supérieur (Figure 1.9).

Le fruit est une capsule verte à brun rougeâtre, jusqu'à 4 cm de long, couvert par des épines molles contondantes. Il est divisé en deux compartiments, chacun renfermant de nombreuses graines écarlates (entre 10 et 50 graines de la taille de grain de raisin), couvertes d'une fine couche légèrement collante, avec une pulpe molle et vermillon. Un petit arbre de rocou peut produire jusqu'à 270 kg de graines. La résine rouge qui peut être trouvée dans le péricarpe des graines de rocou est la principale substance responsable de la gamme des colorants jaune-orange-rouge. Elle a une odeur douceâtre particulière et un goût salin amer.

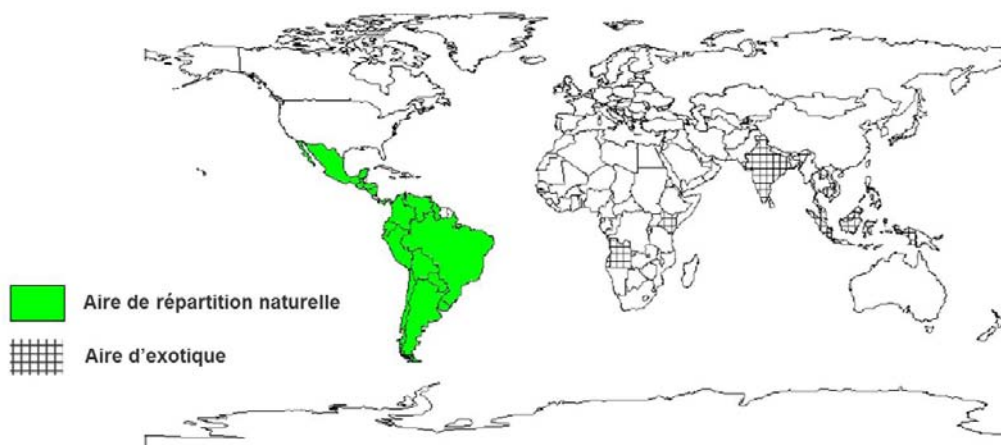


Figure 1.10: Zones géographiques de la plante de Bixa orellana

- | | |
|----------|---|
| Natif | : Argentine, Bolivie, Brésil, Chili, Colombie, Equateur, El Salvador, French Guyane, Guatemala, Guyana, Honduras, Mexique, Nicaragua, Panama, Paraguay, Pérou, Surinam, Uruguay, Venezuela. |
| Exotique | : Angola, Brunei, Cambodge, République Dominicaine, Inde, Indonésie, Jamaïque, Kenya, Congo, Laos, Malaisie, Myanmar, Philippines, Espagne, Tanzanie, Thaïlande, Etats-Unis, Vietnam, Zanzibar. |

Bien que le rocou soit originaire d'Amérique du Sud tropicale, sa culture est rapportée dans de nombreuses parties du monde. La Figure 1.10 montre les pays

où cette espèce a été plantée. Elle ne suggère ni que l'espèce peut être plantée dans chaque zone géographique au sein de ce pays, ni que l'espèce ne peut pas être plantée dans d'autres pays que ceux représentés. Généralement, cet arbre nécessite un climat chaud et humide, et aussi un emplacement ensoleillé. Il peut croître dans des climats tropicaux à subtropicaux où la pluviométrie est distribuée toute l'année [57].

Dans la base de données chimiques et techniques d'évaluation 2006, le Pérou et le Brésil sont les principales sources d'approvisionnement. La quantité de graines de rocou récoltées dans ces deux pays producteurs est estimée à 14500 tonnes. Il est probable que près de 7500 tonnes de graines de rocou sont utilisées chaque année en tant que colorant alimentaire dans le monde entier et en supposant une teneur en couleur moyenne de 2%, cela équivaut à 150 tonnes de rocou disponibles pour l'extraction. Environ 7000 tonnes de graines de rocou sont consommées localement au Brésil, au Pérou et en Equateur, principalement comme épice [58].

La bixine est non seulement utilisée pour l'alimentation, mais aussi dans les industries comme colorant textile, à des fins cosmétiques et médicinales [59-64]. Les potentiels de la bixine dans les CSSC et les thérapies photo-dynamiques ont été également signalées récemment [28,34,65]. Des efforts pour améliorer la production de rocou ont été réalisés par plusieurs chercheurs. Ils ont mis au point plusieurs méthodes pour des études de biologie moléculaire de rocou [67] afin de caractériser certains des gènes impliqués dans la biosynthèse des isoprénoides [68] ou une utilisation future comme outils moléculaires pour augmenter la production de la bixine [69-71].

2.1.2 Profil chimique des graines

Silva *et al.* [72] ont indiqué une composition d'environ 2,8% de bixine; 3,1% de lipides; et 11,3% d'humidité dans les graines de rocou. En outre, Albuquerque et Meireles [73] ont trouvé les valeurs suivantes pour les graines de rocou de la variété Piave: bixine ($4,9 \pm 0,2$)%; humidité ($12,3 \pm 0,1$)%; cendres ($6,2 \pm 0,1$)%; lipides ($3,7 \pm 0,0$)%; protéines ($12,1 \pm 0,2$)%; et glucides 65,7%. Rodrigues et al. [74] ont signalé le profil chimique de la graine partiellement delipidée (variété

Piave) qui était humidité ($12,3 \pm 0,7\%$); cendres ($5,8 \pm 0,2\%$); protéines ($9,7 \pm 0,0\%$); lipides ($2,7 \pm 0,01\%$); glucides 68,9%; bixine ($2,5 \pm 0,2\%$). La concentration moyenne de bixine dans les graines de rocou varie en fonction des conditions climatiques (comme la température, l'éclairage, les précipitations et le sol), des facteurs génétiques (cultivar) et des méthodes post-récoltes utilisées pour séparer les graines à partir de capsules, séchage et autres [75].

Des traces de bixine sous forme de diesters peuvent être trouvées dans l'extrait de rocou. Tirimanna [76] a postulé la présence d'autres caroténoïdes mineurs dans le rocou, comme le β -carotène, la cryptoxanthine, la lutéine, la zéaxanthine et la bixine de méthyle. Ils ont été déterminés sur la base du comportement en chromatographie sur couche mince en comparaison avec des standards. Les C-40 carotènes (phytoène, phytofluène, δ -carotène, et neurosporène ont été également trouvés [77]. La présence d'une gamme d'analogues de lycopenoate tels que le méthyle (7Z,9Z,9'Z)-apo-6'-lycopenoate, le méthyle (9Z) -apo-8'-lycopenoate, le méthyle (all-E)-apo-8'-lycopenoate et d'autres caroténoïdes mineurs tels que le diméthyle (9Z,9'Z)-6,6'-diapocarotène-6,6'-dioate, le méthyle (9Z)-10'-oxo-6,10'-diapocarotène-6-oate, le méthyle (9Z)-6'-oxo-6,5'-diapocarotène-6-oate et le méthyle (4Z)-4,8-diméthyl-12-oxo-dodécyl-2,4,6,8,10-pentaenoateméthyl (9'Z)-apo-6'-lycopenoate, le méthyle (all-E)-8'-apo- β -carotène-8'-oate et le méthyle (all-E)-apo-6'-lycopenoate dans les graines de rocou a été également signalée par Mercadante et al. [77,78]. Par le biais de la spectroscopie UV-Vis, RMN ^1H et ^{13}C et la spectrométrie de masse, Mercadante et al. [79] ont trouvé le 6-géranylgéranyl 8'-méthyl-6,8'-diapocarotène-6,8'-dioate, le 6-géranylgéranyl 6'-méthyl (9'Z) -6,6' -diapocarotène-6,6'-dioate et le 6-géranylgéranyl 6'-méthyl-6,6'-6,6'-diapocarotène-dioate.

2.2 Méthodes d'extraction

2.2.1 Méthodes conventionnelles

Les méthodes conventionnelles d'extraction des colorants tels que la macération sont très chronophages et nécessitent de grandes quantités de solvants. Ils produisent des déchets de solvant et donc nécessitent plusieurs opérations ultérieures pour les éliminer, ce qui entraîne un coût énergétique élevé pour que ce

résidu soit complètement enlevé. Aujourd'hui, diverses technologies innovantes ont été étudiées pour développer des technologies propres avec des avantages environnementaux «technologies vertes» pour l'extraction de composants actifs à partir de plantes. Les technologies développées visaient également à réduire le temps de traitement, à réduire la consommation de solvants, à augmenter le rendement d'extraction et à améliorer la qualité de l'extrait.

Les trois procédés commerciaux suivants ont été appliqués pour extraire le pigment caroténoïde à partir de graines de rocou déshydratées: (1) l'extraction indirecte avec des solvants, (2) l'extraction directe à l'aide de solutions aqueuses alcalines et (3) l'extraction directe en utilisant de l'huile. Par un procédé d'extraction indirecte, les caroténoïdes dans les graines ont été extraits avec un solvant approprié et l'extrait a été lavé avec un autre solvant dans lequel le pigment est pratiquement insoluble pour éliminer les impuretés et les couleurs indésirables. Cette méthode produit des extraits concentrés qui contiennent principalement la *cis*-bixine (> 85%) et des quantités beaucoup plus faibles de la *trans*-bixine et de la *cis*-norbixine (<2,5%). L'extraction par l'huile peut produire un colorant qui est principalement sous la forme de bixine. Tandis que l'extraction à l'aide de solutions aqueuses d'alcalines saponifie le groupe carboxyester méthylique de la bixine pour produire la norbixine comme colorant naturel principal [80,81]. Une coloration rouge intense indique la présence de la bixine concentrée, tandis que la coloration jaune indique la prédominance de la norbixine.

2.2.2 Méthodes non conventionnelles

Une des technologies non conventionnelles est l'utilisation des ultrasons. L'augmentation du rendement d'extraction en utilisant cette méthode est principalement attribuée à l'effet de cavitation acoustique produit dans le solvant à cause du passage d'ondes ultrasonores [82,83]. L'ultrason exerce également un effet mécanique, ce qui permet une plus grande pénétration du solvant dans les tissus, ce qui augmente la surface de contact entre la phase solide et liquide. En conséquence, le soluté diffuse rapidement à partir de la phase solide vers le solvant [83,84].

L'extraction de colorants à partir de graines de rocou en utilisant les systèmes ASE (extraction accélérée par solvant) dans différentes conditions afin d'obtenir un rendement optimal d'extraction de la bixine a été étudiée par Breithaupt [85] et Rahmalia *et al.* [86]. Ce procédé est avantageux par rapport aux procédés conventionnels tels que la macération ou l'extraction au soxhlet car il utilise seulement environ 10 à 20 ml de solvant/g d'échantillons et un cycle d'extraction peut être réalisé dans une très courte période de 10 à 15 min. En général, 3-4 cycles sont nécessaires pour extraire complètement le pigment contenu dans l'échantillon [87].

L'extraction par fluide supercritique (SFE) a été étudiée avec un accent sur l'obtention de la bixine, et ce processus s'avère être techniquement réalisable. L'étude qui a été réalisée à 200-400 bars et 40-60°C a montré qu'il y a une amélioration de l'efficacité d'extraction due à l'élévation de la température et de la pression [88,89]. Dans ce procédé, l'huile des graines a agi comme un co-solvant dans le processus d'extraction [72,90], et le rendement de la bixine a été significativement augmenté par l'utilisation de solvants organiques comme l'éthanol, l'acétonitrile et le chloroforme en tant que co-solvants [89,90]. La SFE s'est avérée être avantageuse pour l'extraction de plusieurs terpénoïdes, fournissant une plus grande sélectivité que le processus correspondant avec des solvants organiques et permet d'éviter les problèmes rencontrés avec les procédés d'extraction classiques utilisant des solvants organiques tels que le coût énergétique élevé, les préoccupations environnementales, la toxicité et la génération et la récupération de grandes quantités de déchets de solvant [89-91].

Un autre procédé sans solvant a été également étudié. C'est une méthode d'extraction utilisant l'abrasion mécanique des graines pour briser la couche de colorant. Cela implique l'utilisation d'un matériel simple, comme un broyeur à boulets ou un lit jaillissant. L'avantage d'un lit jaillissant permet un meilleur contrôle du procédé. Les lits jaillissants sont des contacteurs gaz-particules dans lesquels le gaz est introduit par une seule buse au centre d'une base conique ou plate. Il existe une autre technique de fluidisation de matières solides en particules qui sont trop grosses pour une bonne fluidisation. En plus de leur capacité à traiter les particules grossières, les lits jaillissants ont des motifs structuraux et cycliques

à écoulement avec un contact fluide-solide efficace qui offre une excellente alternative à l'extraction mécanique de la bixine, à partir de la surface des graines de rocou. Les caractéristiques de la dynamique des fluides du lit jaillissant permettent la combinaison, dans la même unité, de l'impact et du séchage de graines, en assurant la bonne qualité du produit final [75,92,93].

2.3 Propriétés chimiques et physiques

2.3.1 Comportement spectral

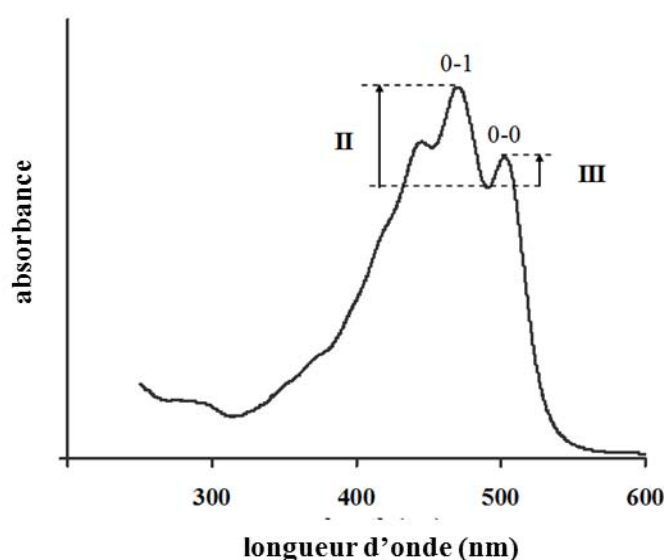


Figure 1.11: Spectre UV-Vis de la bixine dans le chloroforme [97]

Comme la majorité des caroténoïdes, la bixine absorbe la lumière dans la région visible du spectre, entre 400 et 500 nm. Leur transition pertinente est la transition π/π^* , où les électrons π sont fortement délocalisés et l'état excité est d'énergie relativement faible. Son système de doubles liaisons conjuguées constitue les chromophores qui sont les parties absorbant la lumière. Il y a trois pics typiques dans la bande d'absorption de la bixine, découlant de niveaux de vibration (ν_0 , ν_1 , ν_2 , ν_3 , etc.) associés à l'état électronique initial et final [94-97]. La bixine a des bandes avec une intensité maximale (λ_{\max}) dans la position de vibration 0-1, tandis que l'autre pic observé entre 250 et 330 nm est assigné à la transition $1^1Ag^- \rightarrow 2^1Bu^+$. La présence d'une ou plusieurs doubles liaisons *cis* peut

conduire à un moment dipolaire de cette transition. L'énergie et l'intensité de ce pic dépendent de la position et du nombre de liaisons *cis* [98-100].

Gómez-Ortiz *et al.* [28] ont montré des signatures de pics remarquablement similaires pour les trois composés des colorants dans les graines du rocou (l'extrait brut, la bixine, et la norbixine), ce qui montre que ces graines ne contiennent pas de colorants avec un spectre d'absorption très différent par rapport à la bixine ou la norbixine. Selon cette étude, les absorptions maximales d'extraits de la bixine pure dans le chloroforme sont attendues à 502, 474,5 et 443 nm, tandis que pour la norbixine, les absorptions maxima sont à 501, 471,5 et 442 nm. Un résultat légèrement différent a été rapporté par Dias *et al.* [101], les pics de la bixine dans le chloroforme étaient observés à ~ 276, 363, 440, 468 et 503 nm.

Le comportement spectral de la bixine peut également être théoriquement simulé à partir de l'écart d'énergie entre la plus haute orbitale moléculaire occupée (*highest occupied molecular orbital*/HOMO) et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (*lowest unoccupied molecular orbital*/LUMO). Pour cette simulation, la force d'oscillateur calculé a été utilisée et, en prenant la position du pic, le profil de groupe peut être représenté par une fonction gaussienne. Sur la base de cette théorie, Dias *et al.* [101] ont constaté que les valeurs maximales du spectre d'absorption dans l'acétone et le chloroforme correspondent à des énergies de 2,95 et 2,14 eV respectivement. Comme l'étude effectuée par Scotter *et al.* [102], les résultats obtenus par Dias *et al.* [101] ont également montré que la principale bande d'absorption dans la région visible pour la *cis*-bixine est décalée vers la partie bleue du spectre par rapport à la *trans*-bixine.

2.3.2 Stabilité

La présence de doubles liaisons conjuguées dans la structure de la bixine est responsable de la couleur rouge, mais aussi de la faible stabilité de cette molécule dans le temps, selon des conditions de traitement et de stockage. Les effets de la lumière, de l'air, des anti- et pro-oxydants dans le chloroforme sur la stabilité de l'extrait de colorant du rocou ont été décrits par Marty et Berset [103] et Najar *et al.* [104]. Ils ont observé que la lumière était l'agent le plus destructeur, suivi par

le pro-oxydant, le peroxyde de benzoyle. En outre, Rios *et al.* [99] ont rapporté que le type de traitement à haute température ou en présence de la lumière conduit à une réduction des caroténoïdes actifs ou à leur transformation en produits de dégradation avec des couleurs et des propriétés différentes. Ils se décomposent facilement même par oxydation en présence de dioxyde de soufre et perdent leur couleur [56,104].

L'étendue de la dégradation dépend de la température et de la durée du procédé de chauffage. Silva *et al.* [105] ont constaté l'isomérisation de la bixine entre 200-240°C. Le procédé de chauffage de la bixine a formé également des composés volatiles, en particulier le toluène et le xylène. La formation du C-17 (4,8-diméthyl-tétradécane-hexane-ester monométhylque de l'acide dioïque, Figure 1.12) et ses analogues est accompagnée par la libération de composés aromatiques, en particulier le m-xylène, le toluène, et, dans une moindre mesure, le diméthyle-naphtalène et l'acide dihydro toluïque et son ester de méthyle [106-108].

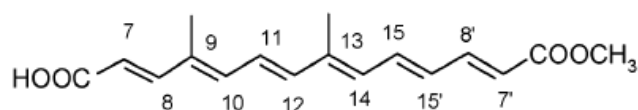


Figure 1.12: Structure de C-17

Un autre rapport a été montré par Rios *et al.* [99]. Ils ont étudié la formation de plusieurs produits de dégradation de la bixine après chauffage à 92°C. Les principaux produits de dégradation dans ces conditions sont *all-trans*-C-17, *all-trans*-norbixine, *di-cis*-bixine, et *all-trans*-bixine. Scotter *et al.* [90] qui ont évalué la stabilité thermique de la bixine au point d'ébullition de différents alcools solvants ont montré qu'un *di-cis*-isomère a été rapidement formé tandis que les deux *all-trans*-bixine et C-17 ont été formés à un taux bien inférieur. La *trans*-bixine est l'isomère le plus stable et possède des propriétés similaires à celles de l'isomère *cis* mais présente une couleur rouge en solution et est soluble dans l'huile végétale [94]. La présence de la *trans*-bixine dans des extraits de rocou a été confirmée par de nombreux chercheurs. Bien que les isomères *trans*-bixine ne

soient pas naturellement présents, ils sont formés quand ils sont extraits par des solvants.

Il y a aussi un fort effet destructeur de la lumière sur la couleur de la bixine. Najar *et al.* [104] ont rapporté l'effet combiné de la lumière et de l'oxygène. Cet effet est similaire à celui de la lumière sans oxygène. La perte de la bixine est fortement influencée par l'augmentation de la luminosité de la lampe. La présence d'oxygène ne modifie pas la perte de la bixine autant que la lumière. 1-3% est perdu en raison de l'effet de l'oxygène combiné avec la lumière, tandis que l'oxygène en l'absence de la lumière représente seulement une perte de 1,8%. La réaction induite par la lumière prédomine par rapport à la destruction directe par l'oxygène. De petites différences peuvent être en partie attribuables à une combinaison possible des effets. La dégradation de la bixine dans plusieurs modèles suit une réaction de premier ordre [109]. Un comportement cinétique similaire a été observé pour la dégradation de la bixine dans les solutions de chloroforme et d'acétone sous l'influence de la lumière [96,110].

La réaction de caroténoïdes avec l'oxygène atmosphérique se produit relativement facilement, notamment dans les systèmes comprenant des caroténoïdes purifiés dans des solvants organiques [111]. Dans le cas de la bixine, Monténégro *et al.* [112] ont étudié la réaction d'isomérisation photosensibilisation de la *cis*-bixine avec le rose de Bengale ou le bleu de méthylène comme sensibilisateur dans la solution d'acétonitrile/méthanol (1:1 v/v). Ils ont signalé qu'il y a participation de l'état triplet excité de la bixine, $^3\text{Bix}^*$, en tant que précurseur des processus *cis* \rightarrow *trans*. Les solutions de la bixine en l'absence de sensibilisateur et/ou la lumière ne se dégradent, ce qui indique que l'état fondamental de la bixine est stable. En utilisant des spectroscopies résolues dans le temps, ils peuvent confirmer la formation de l'état triplet excité de la bixine et sa désactivation par l'état fondamental de la bixine et les processus d'extinction de l'oxygène moléculaire. Les produits d'isomérisation primaires ne dégradent en présence d'air et dans des conditions d'éclairage prolongé, probablement due à la formation de produits d'oxydation par la réaction avec de l'oxygène moléculaire singulet.

2.4 Bixine dans une CSSC

Une molécule de bixine comprend deux groupes carboxyles, l'un des deux étant un groupe d'ester carboxyméthyle. Ces groupes de la bixine peuvent facilement réagir avec les groupes hydroxyles de surface de l'oxyde métallique. Plusieurs possibilités de modes de liaison entre le TiO_2 et une molécule de colorant comportant au moins un groupe carboxylique (COOH) comme la bixine a été montré dans la Figure 1.6. Le mode de chimisorption entre le TiO_2 et COOH est très dépendu du pH et de la préparation de l'oxyde métallique [113].

Ruiz-Anchondo *et al.* [17] ont calculé l'énergie totale, le moment dipolaire total, la polarisabilité isotrope de l'état fondamental de la bixine avec la théorie du niveau $\text{M05-2X/6-31+G(d,p)}$. Leurs valeurs sont -1.271,461 a.u., 1,88 D; 477,84 Bohr³ et 4,784 respectivement. Les principales questions qui doivent être pris en compte sont un ancrage approprié des molécules tout en permettant un transfert de charge rapide et énergiquement optimisé. Les électrons p du groupe carboxylique doivent être en résonance avec les électrons p de l'épine dorsale du polyène afin d'être en mesure de déplacer les électrons à travers le groupe d'ancrage dans la bande de conduction du semi-conducteur. La couleur des colorants dépend aussi de ces électrons p délocalisés.

Gómez-Ortiz *et al.* [28] ont exploré l'application de trois colorants extraits des graines de *Bixa orellana* (l'annatto, la bixine, et la norbixine) dans une CSSC en utilisant TiO_2 et ZnO nanostructuré. Ils ont indiqué que les meilleurs résultats ont été obtenus par les cellules solaires TiO_2 sensibilisées avec la bixine. L'efficacité de conversion de l'énergie allant jusqu'à 0,53%. Ils ont suggéré que l'efficacité faible de cette cellule sont liées aux faibles efficacités d'injection, indiquant que le chevauchement des états excités des colorants et de la bande de conduction de l'oxyde de métal, la cinétique de régénération du colorant, et la durée de vie des électrons du colorant à l'état excité ne sont pas optimaux. Dans le cas contraire, la stabilité des photosensibilisateurs naturels dans une CSSC est toujours débattue.

La bixine dans une CSSC fonctionne comme le donneur d'électrons, formant transitoirement un cation radical qui peut subir une réaction ultérieure, comme la perte de H^+ pour former des radicaux neutres. Sur la base de l'expérience acquise

avec d'autres cations radicaux caroténoïdes, la perte de H^+ est la plus susceptible de se produire à partir de l'un des quatre groupes méthyles le long du squelette d'hydrocarbure de la bixine, avec les radicaux les plus stables étant trouvés dans le montant le plus élevé. Tay-Agbozo *et al.* [114] ont stabilisé les radicaux libres de la bixine sur la surface de la silice-alumine (Si-Al) pour obtenir la bixine avec une combinaison inhabituelle de propriétés telles qu'un grand coefficient d'extinction, une solubilité dans l'eau, une capacité antioxydante, une stabilité photochimique et une potentielle photoactivité.

Dans une autre étude, Hiendro *et al.* [34] ont immobilisé la bixine sur la kaolinite activée et ce produit a été utilisé comme un sensibilisateur dans une CSSC à base de TiO_2 nanocristallins. Les résultats expérimentaux ont montré que la kaolinite-bixine a la capacité d'absorber la lumière UV-Vis, une photostabilité, et une efficacité de conversion photoélectrique mieux que la bixine pure. Dans ce cas, la CSSC avec la kaolinite-bixine comme sensibilisateur a donné l'efficacité de conversion jusqu'à 1,01%. Ces résultats montrent que la bixine est un caroténoïde naturel prometteur dans les applications pour CSSC.

3. Kaolinite

3.1 Définition et composition chimique

Les argiles appartiennent à la famille des silicates et le plus précisément des phyllosilicates. Les argiles peuvent être regroupées selon leur composition chimique et leur structure cristalline en familles dont les plus importantes sont le kaolin, l'illite et la smectite (Figure 1.13). Les recherches fondamentales sur les argiles ne cessent d'élargir l'éventail de leurs usages dans les domaines de l'industrie chimique [115]. Les argiles ont récemment été examinées comme composants dans une CSSC [116-118]

Le kaolin, appelé souvent l'argile blanche tire son nom de la région de Chine où il fut découvert (Kao-Ling) pour la fabrication de la porcelaine. Le kaolin, communément appelé l'argile de Chine, est une argile qui contient de 10 à 95% de minéral kaolinite et se compose principalement de la kaolinite (85-95%). En plus de la kaolinite, le kaolin contient généralement du quartz et du mica, et plus rarement, le feldspath, illite, montmorillonite, l'ilménite, l'anatase,

l'hématite, la bauxite, le zircon, le rutile, la cyanite, la silimanite, le graphite, l'attapulgite, et l'halloysite [119,120].

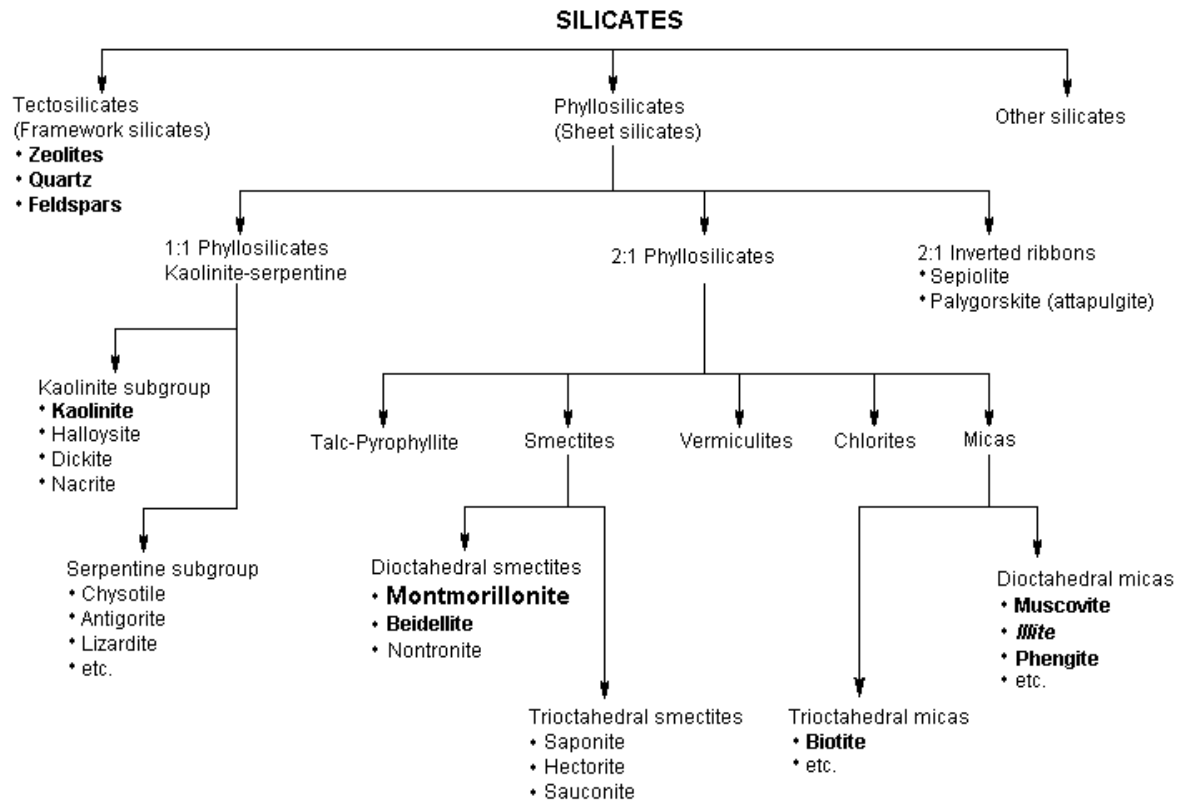


Figure 1.13: Classification des silicates

La kaolinite est un des matériaux argileux les plus utilisés par l'humanité depuis l'antiquité. Aujourd'hui, des millions de tonnes de kaolinite sont utilisées chaque année dans le monde pour une grande variété d'applications, par exemple la céramique, revêtement de papier, remplissage de papier, peinture extension, remplissage en caoutchouc, remplissage de plastique, les catalyseurs de craquage, les précurseurs pour la synthèse et la production de zéolites ou ciments. La kaolinite est largement utilisée dans les formulations médicales et cosmétiques [121-125]. La kaolinite est extrêmement abondante en Indonésie, particulièrement à Capkala, Kalimantan Ouest. En France, elle est extraite en Bretagne et dans la région de Limoges. La Figure 1.14 montre les mines de kaolinite à Capkala, Kalimantan Ouest, Indonésie.



Figure 1.14: Les mines de kaolinite à Capkala, Kalimantan Ouest, Indonésie

Cette argile a un minimum de formule $[\text{Si}_4]\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, est un type 1:1 d'aluminosilicate dioctahédrique comprenant un feuillet composé de Al^{3+} octaédriques lié à des groupes $-\text{OH}$ et un autre composé de Si^{4+} tétraédriques liés aux ions O_2^- . Ces feuillets d'octaèdres et de tétraèdres sont liés à chaque autre par les liaisons covalentes, qui forment des couches. Dans la formation de la structure de la kaolinite, des groupes hydroxyles d'une couche sont liés aux ions O_2^- d'une autre couche par les liaisons hydrogène. Ce type de liaison donne une forte énergie de cohésion au minéral. Ce qui entraîne des difficultés d'intercalation et de fonctionnalisation organique. La kaolinite possède des groupes $-\text{OH}$ internes qui ne participent pas à des liaisons hydrogène entre les couches adjacentes [115,125-127].

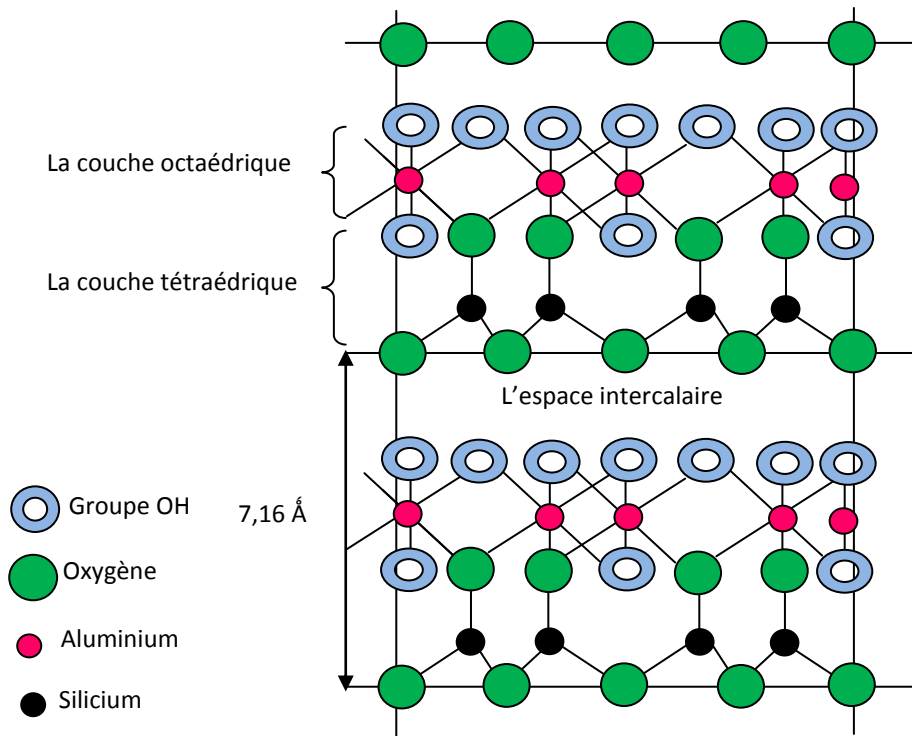


Figure 1.15: Structure de la kaolinite

La kaolinite est construite à partir de cristaux tricliniques pseudo-hexagonaux avec un diamètre de 0,2 à 10 μm , une épaisseur de 0,7 nm, et une densité de 2,6 g/cm^3 . La maille élémentaire est triclinique et la caractéristique de base l'espacement de la base est 7,16 Å (Figure 1.15). Par rapport à d'autres types de minéraux d'argile, la kaolinite a une faible capacité d'échange de cations (<15-20 mEq/100 g) [126,127].

3.2 Transformations structurales

Les propriétés physiques et chimiques naturelles des argiles comme la capacité d'échange cationique, la surface spécifique, la porosité et l'acidité de surface sont étroitement liées à leur structure atomique, leur texture intercristalline et leur composition chimique. On procède souvent à des modifications de ces propriétés afin d'obtenir une adaptation bien particulière à emploi bien défini des argiles traitées. La substitution des cations échangeables (échange cationique), l'insertion de molécules organique et l'activation par attaque acide ou basique se

pratiquent de plus en plus sur les matériaux argileux. Ces procédés sont connus depuis quelques années, principalement en raison de la possibilité d'utiliser ces matières pour obtenir des composites avec des applications industrielles potentielles [128-131].

En tant que polymère inorganique, la kaolinite est classée dans un échangeur d'ions inorganiques qui peut naturellement faire le processus d'échange d'ions avec les autres ions de l'extérieur sous influence de l'eau. La structure de la kaolinite chargée négativement se lie au cation pour neutraliser la charge. La charge négative est obtenue à partir du rapport entre la silice et l'alumine (Si/Al) qui est relativement faible. Les cations liés peuvent être échangés par d'autres cations, grâce auxquels la kaolinite a un potentiel comme échangeur des cations [132].

Les réactions des minéraux argileux à l'état solide et à l'interface solide/solution sont significativement fondamentales en science des matériaux. De nombreuses études ont été rapportées pour trois réactions importantes de kaolinite à l'état solide et à l'interface solide/solution dans la production de matériaux de kaolinite [128,133,134]: (1) la déshydratation de la kaolinite en méta kaolinite de 150 à 650°C, (2) la transformation à haute température (>980°C) de méta kaolinite en γ -alumine, la mullite (un alumine-silice), et des mélanges de phases amorphes de silice, et (3) la déalumination de la kaolinite calcinée ou non calcinée par la réaction de solide avec des solutions acides ou alcalines aqueuses.

L'activation de l'acide a été largement étudiée comme un traitement chimique pour améliorer la surface et les propriétés catalytiques des argiles fibreuses (la sépiolite et la palygorskite) et des argiles smectiques (la saponite et la montmorillonite). Il se compose de la lixiviation des argiles avec des acides inorganiques, ce qui provoque la désagrégation des particules d'argile, l'élimination d'impuretés minérales, et la dissolution des couches externes, ainsi on modifie la composition chimique et la structure des argiles. Il en résulte une augmentation de la surface spécifique, de la porosité, et le nombre de centres acides par rapport aux argiles naturelles en fonction de l'intensité de traitement [128,135-138].

Le traitement alcalin des argiles est beaucoup moins étudié. A priori, la lixiviation progressive des couches d'aluminium et de silices peut être prédite, les deux éléments étant solubles dans les conditions alcalines comme des aluminates et des silicates. Le traitement alcalin des argiles fibreuses ou smectiques a reçu peu d'attention, mais les modifications de métakaolinite ont été largement étudiées. Habituellement, la transformation en zéolites a été rapportée, bien que la lixiviation sélective des feuillets de Si, conduisant à γ -alumine ayant des propriétés intéressantes, ait récemment été rapportée. L'effet de l'attaque par les acides ou les alcalines sur les caractéristiques physicochimiques des argiles est fort dépendant des conditions du traitement (concentration de l'acide, température, temps de contact, etc) [128,139].

4. Carbonates organiques

4.1 Carbonates organiques comme solvants

Un solvant est un élément clé dans la transformation chimique. En tant que milieu réactionnel, il contrôle les interactions entre les partenaires réactionnels par le transfert de chaleur et les forces intermoléculaires (la stabilité des états de transition et intermédiaires) et forme une coquille autour du soluté. Son interaction avec le soluté joue un rôle essentiel pour la réalisation de la conversion et de la sélectivité. Cependant, l'histoire a révélé que les nouvelles innovations de solvants doivent être analysées de manière critique. Aujourd'hui, un nouveau solvant doit présenter des avantages à une réaction tout en étant acceptable pour l'environnement.

Les carbonates organiques représentent une alternative pour ces solvants. Cette classe intéressante de solvants organiques moléculaires est connue depuis les années 1950. Les carbonates organiques sont stables dans des conditions ambiantes. Ils offrent divers avantages comme solvants: (1) Ils sont disponibles en grandes quantités et à cout faible (en 2007, les carbonates atteignent une production mondiale d'environ 1 mégatonne), (2) Comme solvants polaires, ils offrent une gamme de température de liquide appropriée (par exemple le carbonate de propylène a un point de fusion de -49°C et un point d'ébullition de

243°C). (3) Ils affichent une faible (éco) toxicité et sont totalement biodégradables.

Malgré leurs avantages, les carbonates organiques trouvent dans l'industrie chimique des applications variées. Récemment, les carbonates cycliques pentagonaux ont été considérés comme des nouveaux composants dans différents réseaux polymères pour des applications électrochimiques en tant qu'intermédiaires réactionnels, solvants ou précurseurs monomères pour la fabrication des polymères [140-146].

Les propriétés physiques des conducteurs mono-ion à base de polysiloxane, comprenant la fonctionnalité de carbonate cyclique en combinaison avec des chaînes latérales de lithium tétraphényl borate ont été étudiées par Liang *et al.* [147]. La synthèse et mesure de la conductivité ionique des ions en gels contenant le 4,5-polymère réseau de carbonate cyclique ont été effectuées par Jana *et al.* [148]. Compte tenu du développement de matrices avancées pour ces électrolytes polymères en gel, l'utilisation de monomères à base de carbonates cycliques semble d'un grand intérêt. En fait, ces monomères présentent des structures semblables à celle du carbonate d'éthylène (EC), qui est le solvant couramment utilisé dans des batteries au lithium-ion [149].

Grâce à leur utilisation accrue, les propriétés et le comportement physico-chimique des carbonates organiques reçoivent plus d'attention, car ils sont d'une importance cruciale pour leurs applications en tant que solvants. En ce qui concerne leur polarité, les carbonates organiques appartiennent à une classe de solvants hautement polaires aprotiques tels que le diméthyle sulfoxyde ou le diméthyleformamide.

Tous les carbonates de dialkyle sont des liquides incolores. Le carbonate d'éthylène montre un point de fusion faible (36,4°C). Les densités des carbonates d'alkyle organiques sont très proches de celles de l'eau. Par exemple, la densité du carbonate de diméthyle (DMC) à la température ambiante est de 1,07 g/cm³ [150]. Cependant, les densités des carbonates cycliques tels que le carbonate d'éthylène (CE) et le carbonate de propylène (CP) sont plus grandes que 1,0 g/cm³. Avec une densité de 1,34 g/cm³, le refroidissement de la CE fournit un carbonate plus dense à 293 K.

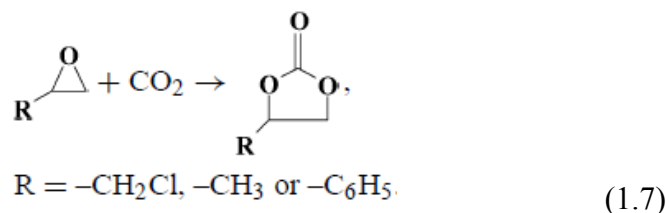
Les propriétés de transport jouent un rôle important dans des réactions chimiques et des séparations. D'une importance particulière sont leurs viscosités. Les carbonates d'alkyle possèdent des viscosités acceptables. Par exemple, la viscosité du DMC à 298 K est supérieure à celle de l'acétone (0,320 cP) mais inférieure à celle de l'eau (0,891 cP). Les viscosités des carbonates cycliques (CE et PC) sont un peu plus élevées, mais elles sont au niveau des solvants couramment utilisés tels que le *n*-butanol (2,99 cP) [140,150]. Le Tableau 1.1 présente les exemples des carbonates organiques avec leurs propriétés physiques et chimiques.

L'utilisation de carbonates organiques comme solvant dans la chimie conduit à un avantage exclusif (les sélectivités, les taux, et les rendements sont plus élevés) dans la réaction ou d'un procédé à côté de leurs propriétés de solvant "verts". Dans la synthèse organique et la catalyse, il est particulièrement nécessaire de résoudre la question de la séparation des produits.

4.2 Intérêt de la synthèse de carbonates cycliques biosourcés

L'intérêt porté par la communauté scientifique dans le domaine de la synthèse des carbonates cycliques et leur production industrielle date des années 50. A l'heure actuelle, de nouveaux développements dans la production des carbonates organiques, linéaires et cycliques, ne cessent d'apparaître. Cela provient de la diversité des utilisations de ces composés et du besoin de développer des procédés de synthèse moins dangereux et plus respectueux de l'environnement.

La transformation efficace de dioxyde de carbone (CO₂) dans les produits chimiques utiles est d'un intérêt contemporain. L'insertion de CO₂ dans le cycle oxirane d'époxydes est une méthode puissante pour la fixation et l'utilisation du CO₂ pour produire les carbonates organiques cycliques pentagonaux (Eq.1.7). Cette réaction est très facile et peut être effectuée à la fois à des pressions élevées et atmosphériques avec des rendements élevés. Le dioxyde de carbone, les carbonates de dialkyle, le carbonate de diphenyle, le phosgène et ses dérivés ont généralement servi comme sources de groupes carbonates dans les carbonates cycliques [151-153].



Bien que les carbonates organiques soient des solvants verts, il n'est pas de même de leurs synthèses. Les procédés de synthèses de carbonates linéaires utilisent principalement le phosgène et ses dérivés comme produits de départ. Les carbonates cycliques tels que le CE et le CP sont aussi d'origine pétrochimique. Ils sont synthétisés par extension des cycles époxy de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de propylène. Ces composés sont classés comme produits chimiques hautement toxiques.

Depuis les années 1993-1994, les études de transformation de la glycérine naturelle s'inscrivent dans une stratégie de synthèse dirigée des agro-synthons en C3 hautement réactifs. Elles ont placé le carbonate de glycérol en tant que premier maillon de nouvelles filières de transformation du glycérol en produits oléophiles. Le carbonate de glycérol ou 1,4-dioxolan-2-one est un composé chimique bien identifié par un n° CAS [931-40-8] [154-156].

L'activation du glycérol par des études d'insertion du motif carbonate en faisant réagir le glycérol en présence de sources de carbonates organiques ou minérales afin de parvenir à l'hétérocyclisation de deux groupements hydroxyles vicinaux du glycérol en motif cyclocarbonate a été étudiée [157]. Deux technologies de synthèse du carbonate de glycérol sont brevetées [158,159]: (1) transcarbonatation du glycérol par les carbonates organiques et (2) carbonylation du glycérol par l'urée.

En 2005, les carbonates biosourcés tels que l'acétate de carbonate de glycérol et l'éther éthylique de glycérol ont été synthétisés par notre équipe de recherche. Ils sont obtenus à partir du carbonate de glycérol par acylation et o-alkylation du DMC. Notre équipe de recherche a étudié leurs propriétés physiques et chimiques pour les positionner dans plusieurs applications. Elles sont des compères électro-conducteurs, l'électro-polaires, des solvants aprotiques polaires

pour les électrolytes dans les batteries au Li-ion. Leurs propriétés suscitent leurs utilisations en tant que solvant pour électrolyte dans les CSSC [160].

Références

1. Becquerel, A. E., Mémoire sur les Effets Electriques Produits sous l'Influence des Rayons Solaires, Comptes Rendus de l'Academie des Sciences 9 (1839), 561-567.
2. Benjamin, P., Voltaic Cell, Wiley, New York, 1983.
3. Thuillier, G., Hersé, M., Simon, P.C., Labs, D., Mandel, H., Gillotay, D., Foujols, T., The Visible Solar Spectral Irradiance from 350-850 nm as Measured by the Solspec Spectrometer During the Atlas I Mission, Solar Physics 177 (1998), 41-61.
4. Green, M.A., Photovoltaic Principles, Physica, 14 (2002), 11-17.
5. Benaouda, N., Aiouaz, R., Abersi, M., Réponses Spectrales et des Caractéristiques I-V des Cellules Solaires au Silicium, Revue des Energies Renouvelables ICRESO 7 (2007), 145-150.
6. Hersch, P., Zweibel, K., Basic Photovoltaic Principles and Methods, Solar Information Module, Technical Information Module, Colorado, 1982.
7. Gratzel, M., Liska, P., Photo-electrochemical Cell, US Patent (4,927,71), 1990.
8. Nazeeruddin, Md.K., Baranoff, E., Grätzel, M., Dyes-Sensitized Solar Cells: A Brief Overview, Solar Energy 85 (2011), 1172-1178.
9. Grätzel, M., Dye-Sensitized Solar Cells, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 4 (2003), 145-153.
10. Grätzel, M., Perspectives for Dye-Sensitized Solar CNanocrystalline Solar Cells, Progress in Photovoltaics: Research and Applications 8 (2000), 171-185.
11. Stadler, A., Transparent Conducting Oxides-An Up-To-Date Overview, Materials 5 (2012), 661-683.
12. Kwak, D.J., Moon, B.H., Lee, D.K., Park, C.S., Sung, Y.M., Comparison of Transparent Conductive Indium Tin Oxide, Titanium-Doped Indium Oxide, and Fluorine-Doped Tin Oxide Films for Dye-Sensitized Solar Cell Application, Journal of Electrical Engineering & Technology 6 (2011), 684-687.
13. Bright, C.I., Review of Transparent Conductive Oxides (TCO), Chapter 7 from 50 Years of Vacuum Coating Technology and the Growth of the Society of Vacuum Coaters, edited by Donald, M.M., Vivienne, H.M., Society of Vacuum Coaters, 2007.
14. Park, J.Y., Lee, J.G., Yun, H.J., Ahn, K.S., Lee, Do.K., Kim, J.H., Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with Highly Catalytic pt-Deposited ZnO/FTO Counter Electrode, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 15 (2015), 8881-8885.
15. Akbar, Z.A., Lee, J.S., Joh, H.I., Lee, S., Jang, S.Y., High-Efficiency FTO-Free Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells Based on Low-Pt-Doped Carbon Nanosheets, Journal of Physical Chemistry C 119 (2015), 2314-2321.

16. Okoli, L.U., Ozuomba, J.O., Ekpunobi, A.J., Influence of Local Dye on the Optical band-gap of Titanium Dioxide and its Performance as a DSSC Material, *Research Journal of Physical Sciences* 1 (2013), 6-10.
17. Ruiz-Anchondo, T., Flores-Holguín, N., Glossman-Mitnik, D., Natural Carotenoids as Nanomaterial Precursors for Molecular Photovoltaics: A Computational DFT Study, *Molecules* 15 (2010), 4490–4510.
18. Mohammed, A.A., Ahmad, A.S.S., Azeez, W.A., Fabrication of Dye Sensitized Solar Cell Based on Titanium Oxide (TiO_2), *Advances in Materials Physics and Chemistry* 5 (2015), 361-367.
19. Khaleghi, S., Calculation of Electronic and Optical Properties of Doped Titanium Dioxide Nanostructure, *Journal of nanostructures* 2 (2012), 157-161.
20. Chiodo, L., Salazar, M., Romero, A.H., Laricchia, S., Sala, F.D., Structure, Electronic, and Optical Properties of TiO_2 Atomic Clusters: An ab Initio Study, *The Journal of Chemical Physics* 135 (2011), 1-10.
21. Park, N.G., van de Lagemaat, J., Frank, A.J., Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO_2 Solar Cells, NCPV Program Review Meeting, Denver, Colorado, April 16-19, 2000.
22. Li, G., Richter, C.P., Milot, R.L., Cai, L., Schmittenmaer, C.A., Crabtree, R.H., Brudvig, G.W., Batista, V.S., Synergistic Effect Between Anatase and Rutile TiO_2 Nanoparticles in Dye-Sensitized Solar Cells, *Dalton Transactions* (2009), 10078-10085.
23. Jose, R., Thavasi, V., Ramakrishna, S., Metal Oxides for Dyes-Sensitized Solar Cells, *The American Ceramic Society* 92 (2009), 289-301.
24. Kim, J.Y., Kim, J.J., Lee, D.K., Kim, B.S., Kim, H., Ko, M.J., Importance of 4-tert-butylpyridine in Electrolyte for Dye-Sensitized Solar Cells Employing SnO_2 Electrode, *American Chemical Society* 116 (2012), 22759-22766.
25. Lenzmann, F., Krueger, J., Burnside, S., Brooks, K., Grätzel, M., Gal, D., Ruhle, S., Cahen, D., Surface Photovoltage Spectroscopy of Dye-Sensitized Solar Cells with TiO_2 , Nb_2O_5 , and SrTiO_3 Nanocrystalline Photoanodes: Indication for Electron Injection from Higher Excited Dyes States, *Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001), 6347-6352.
26. Zheng, H., Tachibana, Y., Zadeh, K.K., Dye-Sensitized Solar Cells Based on WO_3 , *Langmuir* 26 (2010), 19148-19152.
27. Kalyanasundaram, K., Grätzel, M., Efficient Dye-Sensitized Solar Cells for Direct Conversion of Sunlight to Electricity, *Material Matters* 4 (2009), 1-6.
28. Gómez-Ortíz, N.M., Vázquez-Maldonado, I.A., Pérez-Espadas, A.R., Mena-Rejón, G.J., Azamar-Barrios, J.A., Oskam, G., Dye-sensitized Solar Cells with Natural Dyes Extracted from Achiote Seeds, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94 (2010), 40-44.
29. Qin, C., Clark, A.E., DFT Characterization of the Optical and Redox Properties of Natural Pigments Relevant to Dye-Sensitized Solar Cells, *Chemical Physics Letter* 438 (2007), 26-30.
30. Singh, J., Im, J., Whitten, J.E., Soares, J.W., Steeves, D.M., Chemisorption of a Thiol-Functionalized Ruthenium Dye on Zinc Oxide Nanoparticles:

- Implications for Dye-Sensitized Solar Cells, *Chemical Physics Letter* 497 (2007), 196-199.
31. Hug, H., Bader, M., Mair, P., Glatzel, T., Biophotovoltaics: Natural Pigments in Dye-Sensitized Solar Cells, *Applied Energy* 115 (2014) 216-225.
32. Hao, S., Wu, J., Huang, Y., Lin, J., Natural Dyes as Photosensitizer for Dye-Sensitized Solar Cell, *Solar Energy* 80 (2006), 209-214.
33. Zhou, H., Wu, I., Gao, Y., Ma, T., Dye-Sensitized Solar Cells Using 20 Natural Dyes as Sensitizers, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 219 (2011), 188-194.
34. Hiendro, A., Hadari, F., Wahyuni, N., Rahmalia, W., Enhanced Performance of Bixin-Sensitized TiO₂ Solar Cells with Activated Kaolinite, *International Journal of Engineering Research and Innovation* 4 (2012), 40-44.
35. Diebold, U., The Surface Science of Titanium Dioxide, *Surface Science Reports* 48 (2003), 53-229.
36. Wu, J., Lan, Z., Hao, S., Huang, Y., Progress on the Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells, *Pure and Applied Chemistry* 80 (2008), 2241-2258.
37. Ye, M., Wen, X., Wang, M., Locozzia, J., Zhang, N., Lin, C., Lin, Z., Recent Advances in Dye-Sensitized Solar Cells: from Photoanodes, Sensitizers and Electrolytes to Counter Electrodes, *Materials Today* 18 (2015), 155-162.
38. Yu, Z., Vlachopoulos, N., Gorlov, M., Kloo, L., Liquid Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells, *Dalton Transactions* 40 (2011), 10289-10303.
39. Singh, R., Bhattacharya, B., Rhee, H.W., Singh, P.K., New Biodegradable Polymer Electrolyte for Dye Sensitized Solar Cell, *International Journal of Electrochemical Science* 9 (2014), 2620-2630.
40. Sankar, G., Thenarasu, I., Natarajan, H., Dye Sensitized Solar Cell, *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology* 3 (2014), 176-182.
41. Hauch, A., Georg, A., Diffusion in the Electrolyte and Charge-Transfer Reaction at the Platinum Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells, *Electrochimica Acta* 46 (2001), 3457-3466.
42. Tao, L., Huo, Z., Ding, Y., Li, Y., Dai, S., Wang, L., Zhu, J., Pan, X., Zhang, B., Yao, J., Nazeeruddin, M.K., Grätzel, M., High-Efficiency and Stable Quasi-Solid-State S=Dye-Sensitized Solar Cell based on Low Molecular Mass Organogelator Electrolyte, *Journal of Material Chemistry A* 3 (2015), 2344-2352.
43. Yuan, S., Tang, Q., Hu, B., Ma, C., Duan, J., He, B., Efficient Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells from Graphene Incorporated Conducting gel Electrolytes, *Journal of Materials Chemistry A* 8 (2014), 2814-2821.
44. Manfredi, N., Bianchi, A., Cusin, V., Ruffo, R., Simonutti, R., Abboto, A., Electrolytes for Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells based on Block Copolymers, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 52 (2014), 719-727.
45. Park, S.H., Song, I.Y., Lim, J., Kwon, Y.S., Choi, J., Song, S., Lee, J.R., Park, T., A Novel Quasi-Solid-State Dye Sensitized Solar Cell Fabricated

- Using a Multifunctional Network Polymer Membrane Electrolyte, *Energy & Environmental Science* 6 (2013), 1559-1564.
46. Imperiyka, M., Ahmad, A., Hanifah, S.A., Rahman, Y.A., Preparation and Characterization of Polymer Electrolyte of Glycidyl Methacrylate-Methyl Methacrylate-LiClO₄ Plasticized with Ethylene Carbonate, *International Journal of Polymer Science* 1 (2014), 1-7.
47. Menaka, C., Velu, K.S., Manisankar, P., Stalin, T., Conductivity, Structural and Electrochemical Behavior of Plasticized Polymer Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cell, *Indian Journal of Chemistry* 52 (2013) 467-472.
48. Thomas, S., Deepak, T.G., Anjusree, G.S., Arun, T.A., Nair, S.V., Nair, A.S., A Review on Counter Electrode Materials in Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of Materials Chemistry A* 2 (2014), 4474-4490.
49. Sebastián, D., Baglio, V., Girolamo, M., Moliner, R., Lázaro, M.J., Aricò, A.S., Carbon Nanofiber-based Counter Electrodes for Low Cost Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of Power Sources* 250 (2014), 242-249.
50. Lim, J., Ryu, S.Y., Kim, J., Jun, Y., A Study of TiO₂/Carbon Black Composition as Counter Electrode Materials for Dye-Sensitized Solar Cells, *Nanoscale Research Letters* 8 (2013), 1-5.
51. Qiao, Q., Carbon Nanostructures as Low Cost Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells, *Solar Cell-Dye-Sensitized Devices*, Prof. Leonid A. Kosyachenko (Ed.), ISBN: 978-953-307-735-2, 2011, pp. 457-470.
52. Huang, Z., Liu, X., Li, K., Li, D., Luo, Y., Li, H., Song, W., Chen, L., Meng, Q., Application of Carbon Materials as Counter Electrodes of Dye-Sensitized Solar Cells, *Electrochemistry Communications* 9 (2007), 596-598.
53. Chen, M., Shao, L.L., Qian, X., Liu, L., Ren, T.Z., Yuan, Z.Y., Mesoporous Carbon Counter Electrode Materials for Dye-Sensitized Solar Cells: The Effect of Structural Mesopore Ordering, *Chemical Engineering Journal* 256 (2014), 23-31.
54. Roy-Mayhew, J.D., Bozym, D.J., Punckt, C., Aksay, I.A., Functionalized Graphene as a Catalytic Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells, *American Chemical Society* 4 (2010), 6203-6211.
55. Ramasamy, E., Lee, J., Large-Pore Sized Mesoporous Carbon Electrocatalyst for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells, *Chemistry Communications* 46 52010), 2136-2138.
56. Preston, H.D., Rickard, M.D., Extraction and Chemistry of Annatto. *Food Chemistry* 5 (1990), 47-56.
57. Lauro, G.J., Francis, J., Natural food colorants: science and technology. CRC Press., 2000.
58. Smith, J., Annatto extract: chemical and technical assessment. CTA, 2006.
59. Delgado-Vargas, F., Jiménez, A.R., Paredes-López, O., Natural Pigments: Carotenoids, Anthocyanins, and Betalains-Characteristics, Biosynthesis, Processing, and Stability. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 40 (2000), 173-289.
60. Barcelos, G.R.M., Grotto, D., Serpeloni, J.M., Aissa, A.F., Antunes, L.M.G., Knasmüller, S., Barbosa, F., Bixin and Norbixin Protect Against DNA-Damage and Alterations of Redox Status Induced by Methylmercury

- Exposure in Vivo. Environmental and Molecular Mutagenesis 53 (2012), 535–541.
61. Cardarelli, C.R., Benassi, M. de T., Mercadante, A.Z., Characterization of Different Annatto Extracts Based on Antioxidant and Colour Properties. LWT - Food Science and Technology 41 (2008), 1689–1693.
62. Das, D., Dyeing of Wool and Silk with *Bixa orellana*, Indian Journal and Fibre Textile Research 32 (2007), 366–372.
63. Dos Santos, G.C., Mendonça, L.M., Antonucci, G.A., dos Santos, A.C., Antunes, L.M.G., Bianchi, M. de L.P., Protective Effect of Bixin on Cisplatin-Induced Genotoxicity in PC12 Cells. Food and Chemical Toxicology 50 (2012), 335–340.
64. Yusa Marco, D.J., Domenech Carbo, M.T., Vaccarella, I.L., Batista Dos Santos, A.F., Vicente Palomino, S., Fuster López, L., Characterization of Colouring Compounds in Annatto (*Bixa orellana* L.) Used in Historic Textiles by Means of UV-Vis Spectrophotometry and FTIR Spectroscopy., in: Arché. Presented at the Arché, Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la UPV, 2008, pp. 153–158.
65. Olson, M., Allen, N.D., Natural Photodynamic Agents and Their Use. EP2214495 A4, 2012.
66. Chi-Manzanero, B., Robert, M.L., Rivera-Madrid, R., Extraction of Total RNA from a High Pigment Content Plant Marigold (*Tagetes erecta*), Molecular Biotechnology 16 (2000), 17–21.
67. Narváez, J.A., Canto Canché, B.B., Pérez, P.F., Madrid, R.R., Differential Expression of 3-Hydroxy-3-Methylglutaryl-CoA Reductase (HMGR) during Flower and Fruit Development of *Bixa orellana*, Journal of Plant Physiology 158 (2001), 1471–1477.
68. Rivera-Madrid, R., Escobedo-GM, R.M., Balam-Galera, E., Vera-Ku, M., Harries, H., Preliminary Studies toward Genetic Improvement of Annatto (*Bixa orellana* L.), Scientia Horticulturae 109 (2006), 165–172.
69. Rodríguez-Ávila, N.L., Narváez-Zapata, J.A., Aguilar-Espinosa, M., Rivera-Madrid, R., Regulation of Pigment-Related Genes during Flower and Fruit Development of *Bixa orellana*. PlantMolecular Biology Reporter 29 (2010), 43–50.
70. Carvalho, J.F.R.P. de, Robinson, I.P., Alfenas, A.C., Isozymic Variability in a Brazilian Collection of Annatto (*Bixa orellana* L.). Pesquisa Agropecuária Brasileira 40 (2005), 653–660.
71. Valdez-Ojeda, R., Stefanoni, J.L.H., Aguilar-Espinosa, M., Rivera-Madrid, R., Assessing Morphological and Genetic Variation in Annatto (*Bixa orellana* L.) by Sequence-Related Amplified Polymorphism and Cluster Analysis. Hortscience 43 (2008), 2013–2017.
72. Silva, G.F., Gamarra, F.M.C., Oliveira, A.L., Cabral, F.A., Extraction of Bixin from Annatto Seeds Using Supercritical Carbon Dioxide. Brazillian Journal of Chemical Engineering 25 (2008), 419–426.
73. Albuquerque, C.L.C., Meireles, M.A.A., Defatting of Annatto Seeds Using Supercritical Carbon Dioxide as a Pretreatment for the Production of Bixin: Experimental, Modeling and Economic Evaluation of the Process. Spec. Ed. Occas. Gerd Brunners 70th Birthd. 66 (2012), 86–95.

74. Rodrigues, L.M., Alcázar-Alay, S.C., Petenate, A.J., Meireles, M.A.A., Bixin Extraction from Defatted Annatto Seeds. *Green Extr. Nat. Prod. GENP* 2013 17 (2014), 268–283.
75. Shuhama, I.K., Aguiar, M.L., Oliveira, W.P., Freitas, L.A.P., Experimental Production of Annatto Powders in Spouted Bed Dryer. *Journal of Food Engineering* 59 (2003), 93–97.
76. Tirimanna, D.A.S.L., Study of the Carotenoid Pigments of *Bixa orellana* L. Seeds by Thin Layer Chromatography. *Microchimica Acta* 76 (1981), 11–16.
77. Mercadante, A.Z., Steck, A., H. Pfander, Rodriguez-Amaya, D., Britton, G., Isolation of Methyl 9'Z-apo-6'-lycopenoate from *Bixa Orellana*. *Phytochemistry* 41 (1996), 1201–1203.
78. Mercadante, A.Z., Steck, A., Pfander, H., Isolation and Structure Elucidation of Minor Carotenoids from Annatto (*Bixa orellana* L.) Seeds, *Phytochemistry* 46 (1997), 1379–1383.
79. Mercadante, A.Z., Steck, A., Pfander, H., Isolation and Identification of New Apocarotenoids from Annatto (*Bixa orellana*) Seeds, *Journal of Agriculture & Food Chemistry* 45 (1997), 1050–1054.
80. Meeting, J.F.E.C. on F.A., Compendium of food additive specifications: addendum 10. Food & Agriculture Org., 2002.
81. Vedavathy, S., Natural Food Dye-Annatto and Its Potential in International Market, *Natural Product Radiance* 2 (2003), 72–75.
82. Ghafoor, K., Choi, Y.H., Jeon, J.Y., Jo, I.H., Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction of Phenolic Compounds, Antioxidants, and Anthocyanins from Grape (*Vitis vinifera*) Seeds. *Journal of Agriculture & Food Chemistry* 57 (2009), 4988–4994.
83. Zou, T.B., Jia, Q., Li, H.W., Wang, C.X., Wu, H.F., Response Surface Methodology for Ultrasound-Assisted Extraction of Astaxanthin from *Haematococcus pluvialis*. *Marine Drugs* 11 (2013), 1644–1655.
84. Fabre, J.F., Lacroux, E., Valentin, R., Mouloungui, Z., Ultrasonication as a Highly Efficient Method of Flaxseed Mucilage Extraction, *Industrial Crops and Product* 65 (2014), 354–360.
85. Breithaupt, D.E., Simultaneous HPLC Determination of Carotenoids Used as Food Coloring Additives: Applicability of Accelerated Solvent Extraction. *Food Chemistry* 86 (2004), 449–456.
86. Rahmalia, W., Fabre, J.F., Mouloungui, Z., Effects of Cyclohexane/Acetone Ratio on Bixin Extraction Yield by Accelerated Solvent Extraction Method, *Procedia Chemistry* 14 (2015), 455–464.
87. Bup, D.N., Kapseu, C., Matos, L., Mabiala, B., Mouloungui, Z., Influence of Physical Pretreatments of Sheanuts (*Vitellaria paradoxa* Gaertn.) on Butter Quality, *European Journal of Lipid Science and Technology* 113 (2011), 1152–1160.
88. Anderson, S.G., Nair, M.G., Chandra, A., Morrison, E., Supercritical Fluid Carbon Dioxide Extraction of Annatto Seeds and Quantification of Trans-Bixin by High Pressure Liquid Chromatography. *Phytochemical Analysis* 8 (1997), 247–249.
89. Nobre, B.P., Mendes, R.L., Queiroz, E.M., Pessoa, F.L.P., Coelho, J.P., Palavra, A.F., Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Pigments from

- Bixa orellana* Seeds (Experiments and Modeling). Brazilian Journal of Chemistry and Engineering 23 (2006), 251–258.
90. Degnan, A. J., Von Elbe, J. H., Hartel, R. W., Extraction of Annatto Seed Pigment by Supercritical Carbon Dioxide, Journal of Food Science 56 (1991), 1655–1659.
 91. De Melo, S.A.B.V., Danh, L.T., Mammucari, R., Foster, N.R., Dense CO₂ Antisolvent Precipitation of Levothyroxine Sodium: A Comparative Study of GAS and ARISE Techniques Based on Morphology and Particle Size Distributions. III Iberoam. Conf. Supercrit. Fluids - PROSCIBA 2013 93 (2014), 112–120.
 92. Cunha, F.G., Santos, K.G., Ataíde, C.H., Epstein, N., Barrozo, M.A.S., Annatto Powder Production in a Spouted Bed: An Experimental and CFD Study, Industrial and Engineering Chemistry Research 48 (2008), 976–982.
 93. Passos, M.L., Oliveira, L.S., Franca, A.S., Massarani, G., Bixin Powder Production in Conical Spouted Bed Units, Drying Technology 16 (1998), 1855–1879.
 94. Scotter, M., The Chemistry and Analysis of Annatto Food Colouring: A Review. Food Additive and Contaminant: Part A 26 (2009), 1123–1145.
 95. Rahmalia, W., Fabre, J.F., Usman, T., Mouloungui, Z., Aprotic Solvents Effect on the UV–Visible Absorption Spectra of Bixin, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 131 (2014), 455–460.
 96. Christensen, R.L., Galinato, M.G.I., Chu, E.F., Howard, J.N., Broene, R.D., Frank, H.A., Energies of Low-Lying Excited States of Linear Polyenes. Journal of Physical Chemistry A 112 (2008), 12629–12636.
 97. Rodriguez-Amaya, D.B., OMNI (Project), A guide to Carotenoid Analysis in Foods. ILSI Press, Washington, D.C., 2001.
 98. Koyama, Y., Fuji, R., *Cis-trans* Carotenoids in Photosynthesis: Configurations, Excited-State Properties and Physiological Functions, in: Frank, H.A., Young, A.J., Britton, G., Cogdell, R.J. (Eds.), The Photochemistry of Carotenoids, Advances in Photosynthesis and Respiration, Springer Netherlands, 1999, pp. 161–188.
 99. Rios, A. de O., Borsarelli, C.D., Mercadante, A.Z., Thermal Degradation Kinetics of Bixin in An Aqueous Model System. Journal of Agriculture and Food Chemistry 53 (2005), 2307–2311.
 100. Strain, H.H., *Cis-trans* Isomeric Carotenoids, Vitamins a and Arylpolyenes. Journal of American Chemical Society 85 (1963), 1025–1025.
 101. Dias, V.M., Pilla, V., Alves, L.P., Oliveira, H.P.M., Munin, E., Optical Characterization in Annatto and Commercial Colorific. Journal of Fluorescence 21 (2011), 415–421.
 102. Scotter, M.J., Thorpe, S.A., Reynolds, S.L., Wilson, L.A., Strutt, P.R., Characterization of the Principal Colouring Components of Annatto Using High Performance Liquid Chromatography with Photodiode-Array Detection. Food Additives and Contaminant 11 (1994), 301–315.

103. Marty, C., Berset, C., Degradation Products of *Trans-β*-Carotene Produced During Extrusion Cooking. *Journal of Food Science* 53 (1988), 1880–1886.
104. Najar, S.V., Bobbio, F.O., Bobbio, P.A., 1988. Effects of light, air, anti-oxidants and pro-oxidants on annatto extracts (*Bixa orellana*). *Food Chem.* 29, 283–289.
105. Silva, M.C.D., Botelho, J.R., Conceição, M.M., Lira, B.F., Coutinho, M.A., Dias, A.F., Souza, A.G., Filho, P.F.A., Thermogravimetric Investigations on the Thermal Degradation of Bixin, Derived from the Seeds of Annatto (*Bixa orellana*). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 79 (2005), 277–281.
106. Scotter, M.J., Wilson, L.A., Appleton, G.P., Castle, L., Analysis of Annatto (*Bixa orellana*) Food Coloring Formulations. 2. Determination of Aromatic Hydrocarbon Thermal Degradation Products by Gas Chromatograph, *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 48 (1999), 484–488.
107. Scotter, M.J., Wilson, L.A., Appleton, G.P., Castle, L., 1998. Analysis of Annatto (*Bixa orellana*) Food Coloring Formulations. 1. Determination of Coloring Components and Colored Thermal Degradation Products by High-Performance Liquid Chromatography with Photodiode Array Detection, *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 46 (1998), 1031–1038.
108. Scotter, M.J., Characterisation of the Coloured Thermal Degradation Products of Bixin from Annatto and A Revised Mechanism for Their Formation. *Journal of Food Chemistry* 53 (1995), 177–185.
109. Glória, M.B.A., Vale, S.R., Bobbio, P.A., Effect of Water Activity on the Stability of Bixin in an Annatto Extract-Microcrystalline Cellulose Model System, *Journal of Food Chemistry* 52 (1995), 389–391.
110. Rahmalia, W., Karwur, F.F., Rondonuwu, F.S., Wahyuni, N., Interkalasi Bixin pada Antarlapis Kaolinit dan Aplikasinya sebagai Protector UV, *Jurnal Almamater, Universitas Tanjungpura* 9 (2009), 15–18.
111. Boon, C.S., Mc Clements, D.J., Weiss, J., Decker, E.A., Factors Influencing the Chemical Stability of Carotenoids in Foods, *Critical Review in Food Science and Nutrition* 50 (2010), 515–532.
112. Montenegro, M.A., Rios, A. de O., Mercadante, A.Z., Nazareno, M.A., Borsarelli, C.D., 2004. Model Studies on the Photosensitized Isomerization of Bixin, *Journal of Agriculture and Food Chemistry* (2004). 52, 367–373.
113. Galoppini, E., Linkers for Anchoring Sensitizers to Semiconductor Nanoparticles, *Coordination Chemistry Reviews* 248 (2004), 1283–1297.
114. Tay-Agbozo, S.S., Krzyaniak, M.D., Bowman, M.K., Street, S., Kispert, L.D., DFT and ENDOR Study of Bixin Radical Cations and Neutral Radicals on Silica-Alumina, *Journal of Physical Chemistry B* 119 (2015), 7170–7179.
115. Grim, R.E., *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill, New York, 1968.
116. Tsui, M.C., Tung, Y.L., Tsai, S.Y., Lan, C.W., A Nano Quasi-Solid Electrolyte with Modified Nano-Clay Applied to Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of Solar Energy Engineering* 133 (2011), 1–3.

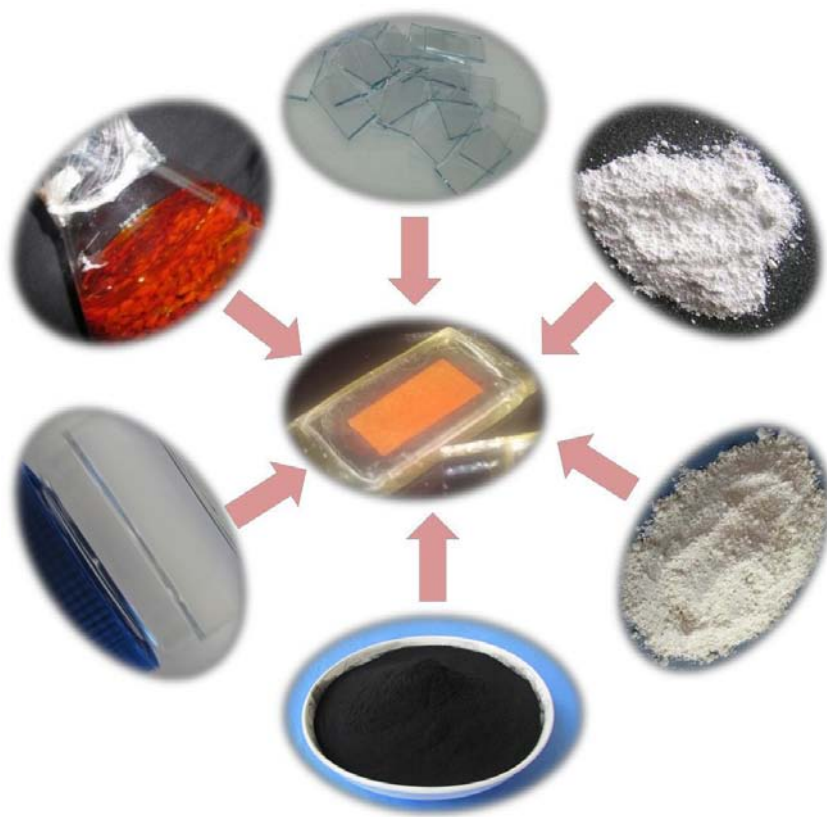
117. Costenaro, D., Bisio, C., Carniato, F., Gatti, G., Marchese, L., Oswald, F., Meyer, T.B., Size Effect of Syntetic Saponite Clay in Quasi-Solid Electrolyte for Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC), *Solar Energy Materials and Solar Cells* 117 (2013), 9-14.
118. Saelim, N.O., Magaraphan, R., Streethawong, T., TiO₂/Modified Natural Clay Semiconductor as a Potential Electrode for Natural Dye-Sensitized Solar Cell, *Ceramics Internationa* 37 (2011), 659-663.
119. Scott, P.W., Bristow, C.M., *Industrial Minerals and Extractive Industry Geology*, Geology Society, London, 17-41, The Geological Society of London, 2002.
120. Jepson, W.B., Rowse, J.B., The Composition of Kaolinite-An Electron Microscope Microprobe Study, *Clays and Clay Minerals* 23 (1975), 310-317.
121. Sakr, K., Sayed, M.S., Hafez, N., Comparison Studies Between Cement and Cement-Kaolinite Properties for Incorporation of Low-Level Radioactive wastes, *Cement and Concrete Research* 27 (1997), 1919-1926.
122. Obaje, S.O., Omada, J.I., Dambatta, U.A., Clays and Their Industrial Applications: Synoptic Review, *International Journal of Science and Technology* 3 (2013), 264-270.
123. Carretero, M.I., Clay Minerals and Their Beneficial Effects Upon Human Health. A Review, *Applied Clay Science* 21 (2002), 155-163.
124. Carretero, M.I., Pozo, M., Clay and Non-Clay Minerals in the Pharmaceutical and Cosmetic Industries Part II. Active Ingredients, *Applied Clay Science* 47 (2010), 171-181.
125. Ugal, J.R., Hassan, K.H., Ali, I.H., Preparation of Type 4A Zeolite from Iraqi Kaolin: Characterization and Properties Measurements, *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Science* ç (2010), 1-8.
126. Frost, L.R., Hydroxy Deformation in Kaolin, *Clays and Clay Minerals* 46 (1998), 280-289.
127. Bear, F.E., *Chemistry of the Soil*, 2nd ed, Reinhold Publishing, New York, 1965.
128. Belver, C., Bañares Muñoz, M.A., Vicente, M.A., Chemical Activation of a Kaolinite Under Acid and Alkaline Conditions, *Chemistry of Materials* 14 (2002), 2033-2043.
129. El Berrichi, F., Zen, S., Removal of Anionic Dyes from Aqueous Solutions Using Local Activated Kaolins as Adsorbers, *Proceedings of the 2014 International Conference on Power Systems, Energy, Environment*, 191-196.
130. Fafard, J., Lyubimova, O., Stoyanov, S.R., Dedzo, G.K., Gusarov, S., Kovalenko, A., Detellier, C., Adsorption of Indole on Kaolinite in Nonaqueous Media: Organoclay Preparation and Characterization, and 3D-RISM-KH Molecular Theory of Solvation Investigation, *Journal of Physical Chemistry C* 117 (2013), 18556-18566.
131. Khan, T.A., Dahiya, S., Ali, I., Use of Kaolinite as Adsorbent: Equilibrium, Dynamics and Thermodynamic Studies on the Adsorption of Rhodamine B from Aqueous Solution, *Applied Clay Science* 69 (2012), 58-66.

132. Ma, C., Eggleton, R.A., Cation Exchange Capacity of Kaolinite, *Clays and Clay Minerals* 47 (1999) 174-180.
133. Frost, R.L., Vassallo, A.M., The Dehydroxylation of the Kaolinite Clay Minerals Using Infrared Emission Spectroscopy, *Clays and Clay Minerals* 44 (1996), 635-651.
134. McConnell, J.D.C., Fleet, S.G., Electron Optical Study of the Thermal Decomposition of Kaolinite, *Clay Minerals* 8 (1970), 279-289.
135. Woumfo, E.D., Rivallan, M., Minkoulou, A.H., Nkot, E.O., Figueras, F., Njopwouo, D., River Water Discolouration with Acid Activated Kaolinite-Rich Clays, *The Open Catalysis Journal* 5 (2012), 31-38.
136. Ayaji, A.O., Atta, A.Y., Aderemi, B.O., Adefila, S.S., Novel Method of Metakaolin Dealumination-Preliminary Investigation, *Journal of Applied Sciences Research* – (2010), 1539-1546.
137. Eze, K.A., Nwadiogbu, J?O., Nwankwere, E.T., Effect of Acid Treatments on the Physicochemical Properties of Kaolin Clay, *Archives of Applied Science Research* 4 (2012), 792-794.
138. Hai, Y., Li, X., Wu, H., Zhao, S., Deligeer, W., Asuha, S., Modification of Acid-Activated Kaolinite with TiO₂ and Its Use for the Removal of Azo Dyes. *Applied Clays Science* 114 (2015), 558–567.
139. Slaty, F., Khoury, H., Wastiels, J., Rahier, H., Characterization of Alkali Activated Kaolinitic Clay, *Applied Clays Science* 75 (2013), 120–125.
140. Schäffner, B., Schäffner, F., Verevkin, S.P., Börner, A., Organic Carbonates as Solvents in Synthesis and Catalysis, *Chemical Reviews* 110 (2010), 4554–4581.
141. Huntsman Jeffsol®, Alkylene Carbonates, Huntsman Corporation, Houston, TX, 2001.
142. Chung, G.C., Kim, H.J., Jun, S.H., Kim, M.H., New Cyclic Carbonate Solvent for Lithium Ion Batteries: trans-2,3-Buthylene Carbonate, *Electrochemistry Communications* 1 (1999), 493-496.
143. Choi, Y.J., Han, Y., Ok, M.A., Kim, D.W., Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Using Nanocomposites Gel Polymer Electrolytes Based on Poly(propylene carbonate), *Macromolecular Chemistry and Physics* 212 (2011), 2583-2588.
144. Zhao, H., Park, S.J., Shi, F., Fu, Y., Battaglia, V., Ross Jr., P.N., Liu, G., Propylene Carbonate (PC)-Based Electrolytes with High Coulombic Efficiency for Lithium-Ion Batteries, *Journal of the Electrochemical Society* 161 (2014), 194-200.
145. Chen, J., Officer, D.L., Pringle, J.M., MacFarlane, D.R., Too, C.O., Wallace, G.G., Photoelectrochemical Solar Cells Based on Polyterthiophenes Containing Porphyrins using Ionic Liquid Elecroltye, *Electrochemical and Solid-State Letters* 8 (2005), 528-530.
146. Clements, J.H., Reactive Applications of Cyclic Alkylene Carbonates, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42 (2003), 663-674.
147. Liang, S., Choi, U.H., Liu, W., Runt, J., Colby, R.H., Synthesis Lithium Ion Conduction of Polysiloxane Single-Ion Conductors Containing Novel Weak-Binding Borates, *Chemistry of Materials* 24 (2012), 2316–2323.

148. Jana, S., Parthiban, A., Chai, C.L.L., Transparent, Flexible and Highly Conductive Ion Gels from Ionic Liquid Compatible Cyclic Carbonate Network, *Chemical Communications* 46 (2010), 1488–1490.
149. Tillmann, S.D., Isken, P., Lex-Balducci, A., Lithium Coordination in Cyclic-Carbonate-Based Gel Polymer Electrolyte, *Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015), 14873-14878.
150. Tundo, P., Selva, M., The Chemistry of Dimethyle Carbonate, *Accounts of Chemical Research* 35 (2002), 706-716.
151. Srivastava, R., Srinivas, D., Ratnasamy, P., CO₂ Activation and Synthesis of Cyclic Carbonats and Alkyl/Aryl Carbamates over Adenine-Modified Ti-SBA-15 Solid Catalysts, *Journal of Catalysis* 233 (2005), 1-15.
152. Pyo, S.H., Hatti-Kaul, R., Selective, Green Synthesis of Six-Membered Cyclic Carbonates by Lipase-Catalyzed Chemospecific Transesterification of Diols with Dimethyl Carbonate, *Advanced Synthesis & Catalysis* 354 (2011), 797-802.
153. Webster, D.C., Cyclic Carbonate Functional Polymers and Their Applications, *Progress in Organic Coatings* 47 (2003), 77-86.
154. Nohra, B., Candy, L., Blanco, J.F., Raoul, Y., Mouloungui, Z., Synthesis of Five and Six-Membered Cyclic Glycerilic Carbonate Bearing Exocyclic Urethane Functions, *European Journal of Lipid Science and Technology* 115 (2013), 111-122.
155. Valentin, R., Mouloungui, Z., Superhydrophilic Surfaces from Short and Medium Chain Solvo-Surfactants, *OCL* 20 (2013), 33-44.
156. Mouloungui, Z., Pelet, S., Study of the Acyl Transfer Reaction: Structure and Properties of Glycerol Carbonate Esters, *European Journal of Lipid Science and Technology* 103 (2001), 216-222.
157. Mouloungui, Z., Yoo, J.W., Gachen, C., Gaset, A., Vermeersch, G., Process for the Preparation of Glycerol Carbonate from Glycerol and a Cyclic Organic Carbonate, Especially Ethylene or Propylene Carbonate, *Brevet Européen EP 0739888*, 30-10-1996.
158. Vieville, C., Yoo, J.W., Pelet, S., Mouloungui, Z., Synthesis of Glycerol Carbonate by Carbonatation of Glycerol in Supercritical CO₂ in the Presence of Zeolites and Ion Exchange Resins, *Catalysis Letter* 56 (1998), 245-247.
159. Claude, S., Mouloungui, Z., Yoo, J.W., Gaset, A., Method for Preparing Glycerol Carbonate, *EP 0955298* (14-11-2001), *US Patent 6025504* (15-02-2000), *FR 9805547* (30-04-1998).
160. Mouloungui et al., 2005, resultats non publiés.

CHAPITRE II

PROTOCOLE OPERATOIRE



1. Préparation de la bixine

Le matériau organique principal, la source de la bixine que nous utilisons dans ces travaux est les graines du rocou (*Bixa orellana*). Ces graines ont été acquises à la ville de Pontianak, Kalimantan Ouest, Indonésie.

1.1 Détermination de la concentration totale de la bixine dans les graines de rocou utilisées

La concentration totale de la bixine dans les graines de rocou a été déterminée en utilisant une adaptation de la méthode décrite par la FAO/WHO [1]. Environ 1 g de graines a été pesé avec précision et le colorant a été extrait complètement en utilisant l'acétone jusqu'à ce que les graines soient incolores. Des aliquotes (0,1 mL) des extraits ont été évaporés sous azote et resuspendus dans 10 mL d'acétone. L'absorbance a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (SHIMADZU UV-1800) à 487 nm et la concentration de la bixine a été calculée selon la loi de Beer-Lambert (Eq. 2.1) en utilisant $\epsilon = 309 \text{ Lg}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Les expériences sont réalisées en triple.

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (2.1)$$

A : l'absorbance

ϵ : le coefficient d'extinction molaire (le coefficient d'absorption) ($\text{Lg}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

b : la largeur de la cuve (cm)

c : la concentration de la solution (g/L)

1.2 Extraction de la bixine par la technologie ASE (*Accelerated Solvent Extraction*) et conventionnelle

1.2.1 Extraction de la bixine par la technologie ASE

L'extraction accélérée par solvant (*Accelerated solvent extraction/ASE*) est une technique de préparation d'échantillons innovante qui combine la température et la pression élevée avec des solvants liquides pour obtenir une élimination rapide et efficace des analytes de différentes matrices. Cette méthode a été démontrée comme équivalente aux méthodes d'extraction existantes telles que le soxhlet et l'extraction fluide sous pression [2].

Pour réaliser le procédé d'extraction, les graines de rocou ont été séchées pendant 24 heures à 50°C dans un four. Les cellules d'extraction en acier

inoxydable de 22 mL de volume ont été préparées en plaçant un filtre de cellulose dans le capuchon d'extrémité. Chaque cellule a été remplie avec un mélange de ± 1 g des échantillons et ± 3 g de sable. Enfin, un second filtre de cellulose a été placé avant le coiffage de la cellule (Figure 2.1). Les cellules ont été placées dans le carrousel pour le procédé d'extraction.

L'extraction par ASE du colorant à partir de graines de rocou a été réalisée en utilisant l'appareil Dionex-ASE 350. L'extraction a été effectuée avec les différents ratios de cyclohexane:acétone (100:0; 80:20; 60:40; 40:60; 20:80; 0:100) en pourcentages. Les conditions d'extraction ont consisté en une durée de chauffage de l'échantillon pendant 5 minutes à 50°C, suivie par 100 minutes de temps total à 1500 psi. Chaque 15 mL de l'extrait ont été transférés dans des flacons en verre. Le procédé d'extraction sur les mêmes échantillons a été répété trois fois. Les extraits ont été stockés à -8°C jusqu'à l'analyse. Toutes les expériences sont réalisées en triple.

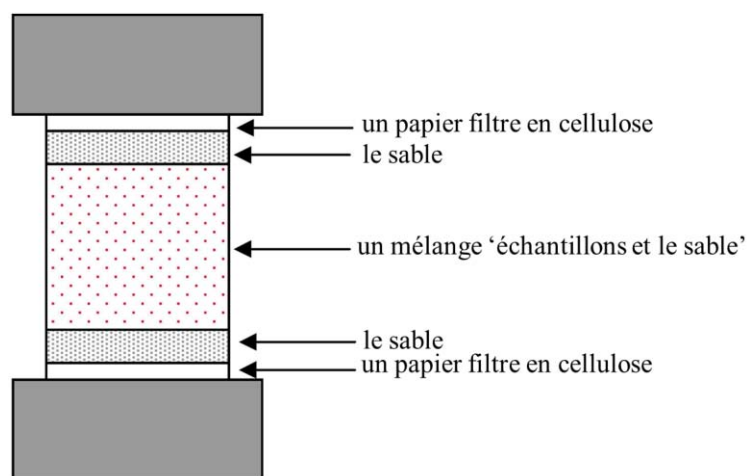


Figure 2.1: Emballage d'une cellule d'extraction par ASE

1.2.2 Extraction de la bixine par la méthode conventionnelle

Environ 1 g de graines de rocou séchées a été ajouté à 15 mL d'un mélange de cyclohexane:acétone avec le rapport optimal obtenu à partir de la méthode 1.2.1 et a été laissé sous agitation magnétique pendant 6 heures à la température ambiante. La solution obtenue a été filtrée avec du papier filtre cellulosique. Le procédé d'extraction sur les mêmes échantillons a été répété trois fois. Les extraits

ont été stockés à -8°C jusqu'à l'analyse. Les expériences ont été effectuées dans une chambre avec les lumières éteintes et les rideaux baissés et sont réalisées en triple.

1.3 Purification de la bixine par chromatographie flash

La chromatographie flash, également appelé la chromatographie moyenne pression, a été popularisé depuis plusieurs années par Clark Still de l'Université Columbia, comme une alternative à la chromatographie par gravité qui a besoin de beaucoup de temps et est souvent inefficace [3].

Dans nos travaux, l'extrait brut de bixine obtenu à partir de la méthode 1.2.1 en utilisant le solvant avec le rapport optimal, a été purifié par chromatographie flash sur des particules de gel de silice (250 à 400 mesh de size de la particule) en utilisant l'hexane (solvant A) et l'acétone (solvant B). Le gaz sous pression de 10 à 15 psi est utilisé pour entrainer le solvant à travers la colonne de phase stationnaire. Plusieurs chromatographies sur couches minces (TLC) en utilisant des mélanges d'hexane:acétone ont été effectuées pour déterminer les paramètres idéaux pour la chromatographie flash. La meilleure séparation a été obtenue avec l'utilisation d'un mélange d'hexane:acétone (2:1 v/v) et le composé recherché est présenté à R_f 0,33. Les conditions de purification de l'extrait de bixine dans cette expérience sont présentées sur la Figure 2.2.

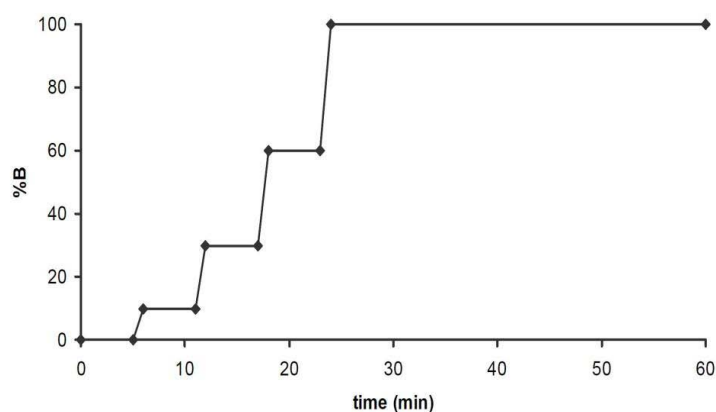


Figure 2.2: Les conditions de purification de l'extrait de bixine par chromatographie flash

2. Préparation de la kaolinite

Un des matériaux inorganiques utilisé dans cette étude est la kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Si}_2\text{O}_5\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), de numéro CAS: 1318-74-7, de masse moléculaire: 258,16 g/mol, qui a été fournie par Sigma Aldrich (Allemagne). Pour produire la kaolinite avec la meilleure propriété, nous avons consigné les procédés d'activation dans la Figure 2.3.

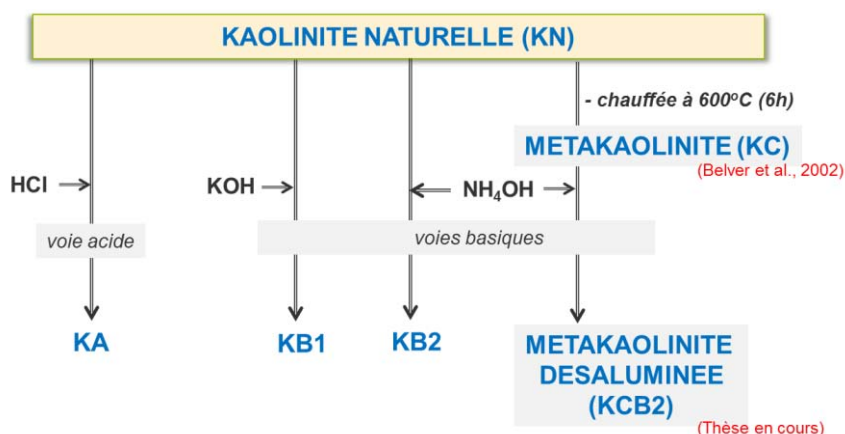


Figure 2.3 Activation de la kaolinite

2.1 Activation de la kaolinite par les solutions acides et alcalines

L'activation de la kaolinite a été effectuée en ajoutant 10 g de kaolinite dans 100 mL d'une solution de HCl 8M, de KOH 5M, et de NH₄OH 5M séparément. Les mélanges ont été agités sur une table vibrante de façon continue (300 rpm) pendant 6 heures à température ambiante. La suspension a été filtrée et le résidu a été lavé en utilisant l'eau distillée jusqu'à neutralité et séché dans un four à 103°C pendant 24 heures. Ce travail a été répété 3 fois pour optimiser le procédé d'activation. Les produits finaux obtenus sont appelés KA, KB1 et KB2 pour la kaolinite traitée en présence de HCl, KOH et NH₄OH, respectivement. L'échantillon non traité est dénommé KN.

2.2 Activation de la métakaolinite par l'ammoniaque (NH₄OH)

La kaolinite a été calcinée à 600°C dans un four pour donner la métakaolinite correspondante. La calcination a été effectuée sous une atmosphère

d'air dans un four programmable, avec un programme de chauffage de la température ambiante à la température de calcination de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ et 6 heures à la température de calcination. La métakaolinite obtenue est nommée KC.

L'activation a été effectuée en ajoutant 10 g de KC dans 100 mL d'une solution de NH_4OH 5M (dans des conditions optimales obtenues en 2.1). Le mélange ont été agités sur une table vibrante de façon continue (300 rpm) pendant 6 heures à température ambiante. La suspension a été filtrée et le résidu a été lavé en utilisant l'eau distillée jusqu'à neutralité et séché dans un four à 103°C pendant 24 heures. Ce travail a été répété 3 fois pour optimiser le procédé d'activation. Les produits finaux obtenus sont appelés KCB2.

3. Caractérisation de la matière organique et inorganique

3.1 Spectrophotométrie UV-visible

La spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200-400 nm), du visible (400-750 nm) ou du proche infrarouge (750-1400 nm). Soumises à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde [4]. Cette technique a été utilisée pour étudier les structures électroniques de la bixine dans les différentes conditions.

Dans ces travaux, un spectrophotomètre double faisceau SHIMADZU UV-1800 a été utilisé pour l'analyse quantitative et qualitative de la bixine obtenue. L'analyse quantitative a été faite pour déterminer les concentrations de la bixine obtenue par l'ASE et l'extraction conventionnelle. Cette méthode a été décrite dans la méthode 1.1.

Tandis que l'analyse qualitative a été faite pour étudier les comportements spectraux de la bixine, l'objectif de cet essai est de déterminer le solvant approprié pour solubiliser la bixine fonctionnent comme sensibilisateur dans la CSSC. Pour cela, nous avons étudié deux paramètres: (1) les effets de solvant sur l'énergie de

transition $S_0 \rightarrow S_2$ de la bixine et (2) les effets de solvant sur les coefficients d'absorption de la bixine.

Dans cet essai, les spectres d'absorption de la bixine ont été enregistrés sur une longueur d'onde de 200 à 600 nm, à la pression normale et à la température ambiante. Les cuvettes en quartz ayant une longueur de trajet de 1 cm ont été utilisées pour des mesures en solution. L'estimation de l'erreur expérimentale était 1 nm sur la bande maximum.

Un stock de solution de bixine à 5 mg/l a été préparé en dissolvant quelques cristaux dans un solvant. Quatre dilutions ont été ensuite préparées, pour donner des concentrations de 4, 3, 2 et 1 mg/l, respectivement. Toutes les expériences ont été effectuées dans une chambre avec les lumières éteintes et les blinds baissés. L'effet du solvant sur l'énergie de transition $S_0 \rightarrow S_2$ de la bixine a été analysé avec le modèle de la cavité d'Onsager et les paramètres de Hansen, et un coefficient d'absorption approximatif a été obtenu avec la loi de Beer-Lambert.

3.2 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [5]. Les spectres d'absorption de la bixine avant et après la purification et ceux de la kaolinite avant et après activation ont été enregistrés sur un spectrophotomètre FTIR SHIMADZU au-dessus de la zone spectrale de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ avec une résolution de 1 cm^{-1} et les échantillons ont été mesurés sous forme de poudre mélangée à la poudre de KBr.

3.3 Chromatographie liquide haute performance (CLHP)

La chromatographie liquide haute performance (CLHP) est une forme de chromatographie à colonne qui pompe un mélange d'échantillons ou un analyte dans un solvant (aussi appelé phase mobile) à une pression élevée à travers une colonne avec une garniture chromatographique (phase stationnaire). La CLHP a la possibilité de séparer et d'identifier les composés qui sont présents dans

l'échantillon et dissous dans un liquide en concentrations infimes de l'ordre de parties par millier.

Le temps de rétention un échantillon varie selon l'interaction entre la phase stationnaire et les molécules dissoutes dans les solvants utilisés. À mesure que l'échantillon passe à travers la colonne, il interagit entre les deux phases à des vitesses différentes, principalement à cause des polarités différentes des analytes. Les analytes qui ont le moins d'interactions avec la phase stationnaire ou le plus d'interactions avec la phase mobile sortiront de la colonne plus rapidement [6].

L'analyse qualitative et l'analyse quantitative de la bixine ont été réalisées par CLHP DIONEX équipée d'injecteur d'échantillon automatisé ASI-100 et d'un détecteur à barrette de photodiodes (*photodiode array detector*/PDA). Ces analyses ont été réalisées en injectant 20 µL d'échantillon sur la colonne C-18 Spherisorb ODS-2, 150 mm x 4,6 mm, 3 µm de la taille des particules, avec l'acétonitrile/0,5% de l'acide acétique (70:30 v/v) comme phase mobile dans des conditions isocratiques à un débit d'écoulement de 1,0 mL/min. Des échantillons ont été détectés à 455 nm sur un détecteur PDA équipé du logiciel Chromeleon. Tous les échantillons ont été filtrés à travers un filtre de 0,22 µm avant l'injection. Une solution stock de bixine standard (25 mg/L dans l'acétonitrile) a été utilisée pour générer la courbe d'étalonnage. Pour l'analyse qualitative, l'identité de pic de la bixine extrait a été déterminée en comparant le temps de rétention et les spectres de la bixine standard (le numéro CAS: 6 983-79-5, la masse moléculaire: 394,51 g/mol) achetée auprès de MOLEKULA.com. Quatre dilutions ont été préparées pour donner des concentrations de 20 mg/L, 15 mg/L, 10 mg/L, et 5 mg/L, respectivement. La courbe d'étalonnage pour la bixine a été générée par un logiciel de gestion Chromeleon.

3.4 Diffraction des rayons-x (DRX)

La diffraction des rayons-x permet la détermination des phases minérales micro et poly-cristallines des matériaux. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches et monocristaux). La diffraction peut se produire lorsque la loi de Bragg, $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$ (Figure 2.3) est

satisfaite. Cette équation met des conditions très strictes sur λ et θ pour tout cristal donné. Avec un rayonnement monochromatique, un cadre arbitraire d'un seul cristal dans un faisceau de rayons-x ne sera en général produire des faisceaux diffractés [7].

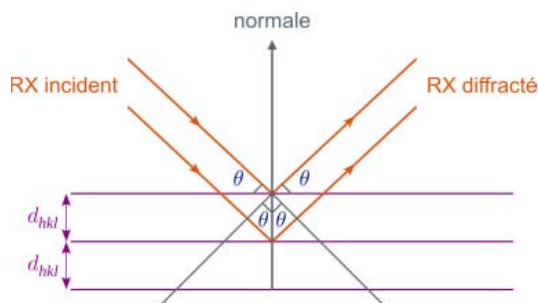


Figure 2.3: Démonstration de la loi de Bragg

L'analyse de DRX a été effectuée du Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT)-ENSIACET. Les diffractions des rayons-x des dioxydes de kaolinites (KN, KA, KB1, KB2, KC, et KCB2) ont été mesurées avec le diffractomètre des rayons-x BRUKER ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,54 \text{ \AA}$, la taille de l'étape de balayage= $0,02^\circ$ et le temps de comptage= $0,5$ secondes, à la température de 25°C). Pour la préparation des échantillons, les particules de kaolinite ont été installées dans l'eau pour obtenir $2 \mu\text{m}$ en taille de particules. Les échantillons ont été traités avec de l'éthylène glycol. L'échantillon a été préparé comme un monté orienté sur une lame de verre. En utilisant la même méthode, des dioxydes de titanes (TiO_2 anatase et TiO_2 P25 commandés par Sigma Aldrich) ont été analysés.

3.5 Spectroscopie de rayons-x à dispersion d'énergie (EDS) couplée à la microscopie électronique à balayage (SEM)

La spectroscopie des rayons-x à dispersion d'énergie (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy/EDS*) est une faculté analytique qui peut être couplée avec plusieurs applications, dont la microscopie électronique à balayage (*Scanning Electron Microscope/SEM*), la microscopie électronique en transmission (*Transmission Electron Microscope/TEM*) et la microscopie électronique en transmission par balayage (*Scanning Transmission Electron Microscope/STEM*). C'est une technique idéale pour révéler les éléments et des composés chimiques

présents dans un échantillon particulier. Fondamentalement, EDS consiste à détecter les rayons-x caractéristiques de l'échantillon produit par chaque élément après bombardant par des électrons de haute énergie dans un microscope électronique. En utilisant un procédé connu sous le mappage des rayons-x, des informations sur la composition élémentaire d'un échantillon peuvent ensuite être superposées au-dessus de l'image agrandie de l'échantillon [8].

L'analyse des éléments de la kaolinite avant et après activation a été faite par FEI F50 Inspect de l'EDAX AMETEX microanalyse (la spectroscopie des rayons-x à dispersion d'énergie couplée avec la microscopie électronique par balayage/SEM-EDS). Cette analyse a été faite au laboratoire de métallurgies et matériaux, Universitas Indonesia en Indonésie. Les échantillons ont été préparés par dispersion de la poudre sèche sur une bande double face adhésive conductrice. Les échantillons ont été revêtus de carbone par la méthode de décharge d'arc pour SEM-EDX. Les échantillons ont été analysés en électrons secondaires (SE) pour la morphologie et les électrons rétrodiffusés mode (ESB) pour l'image sur les compositions.

3.6 Porosimètre

La véritable zone de surface, y compris les irrégularités de la surface et l'intérieur des pores, ne peut être calculée à partir des informations de taille des particules, mais elle est plutôt déterminée au niveau atomique, par l'adsorption d'un gaz non réactif ou inerte comme l'azote. La quantité adsorbée, X , est une fonction non seulement de la quantité totale de surface exposée, mais aussi (i) la température, (ii) la pression du gaz et (iii) la force de l'interaction entre le gaz et le solide. Car comme la plupart des gaz et des solides interagissent faiblement, la surface doit être sensiblement refroidie afin de provoquer des quantités d'adsorption mesurables suffisantes pour couvrir toute la surface. Lorsque la pression du gaz augmente, beaucoup plus de gaz est adsorbé sur la surface (d'une manière non-linéaire). Mais, l'adsorption d'un gaz froid ne cesse pas quand il a couvert la surface monocouche (X_m). Quand la pression relative est augmentée, l'excès de gaz est adsorbé pour former des multicouches (Figure 2.4). Le modèle mathématique approprié pour calculer la surface est présenté dans l'Eq.2.2.

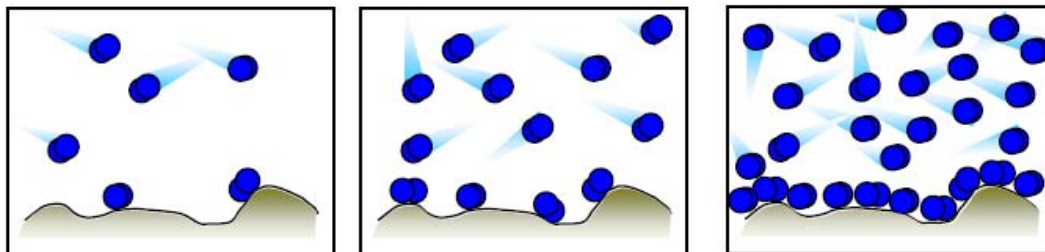


Figure 2.4: Les interactions entre le gaz et l'échantillon analysé

$$\frac{1}{X[(P_0/P)-1]} = \frac{1}{X_m C} + \frac{C-1}{X_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.2)$$

où P/P_0 est la pression relative du gaz et la constante C est liée à la force de l'interaction entre le gaz et le solide. X et P/P_0 sont les données mesurées par l'analyseur de surface, et X_m se rapporte directement à la superficie [9,10].

Les surfaces spécifiques et les structures des pores des kaolinites avant et après activation ont été déterminées par la méthode d'adsorption-désorption de l'azote (N_2) en multipoint à la température de l'azote liquide (-196°C), avec un instrument ASAP 2010 (micrométrique). L'analyse des données a été faite en utilisant le programme d'analyse BELSORP et en calculant avec la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET). Ces analyses ont été réalisées au Laboratoire de Génie Chimie-ENSIACET.

4. Adsorption de la bixine sur la kaolinite et l'oxyde de titane

4.1 Adsorption de la bixine sur la kaolinite

Les solutions stocks de bixine (20 mg/L) ont été préparées dans de l'acétone et du carbonate de diméthyle séparément. Les solutions à la concentration requise (3-18 mg/L) ont été préparées par dilution de la solution stock. L'adsorbant (0,05 g) a ensuite été ajouté à une solution de 5 mL de bixine (3-18 mg/L). Les mélanges ont été agités sur une table vibrante de façon continue (300 rpm) à la température ambiante ($\sim 22^\circ\text{C}$). Les échantillons ont été prélevés au bout de 4 heures (temps d'équilibre prédéterminé) et de petites quantités aliquotes du surnageant ont été prélevées et diluées à une concentration appropriée, si nécessaire. Le spectre d'absorption a été déterminé immédiatement avec un

Shimadzu UV-1800 spectrophotomètre UV-visible. Les concentrations de la bixine dans les solutions ont été déterminées par Spectrophotomètre UV-visible calibrée à 457 nm pour l'acétone et de 456 nm pour le carbonate de diméthyle [11]. Pour les études du temps de contact, la concentration résiduelle de 5 mL de solution de bixine (10 mg/L) avec la kaolinite (0,1 g) a été déterminée à divers points de temps de 5 à 360 min. Les expériences ont été réalisées en triple et les valeurs moyennes ont été rapportées.

4.2 Adsorption de la bixine sur l'oxyde de titane

Dans ces travaux, nous avons comparé deux électrodes: le TiO₂ anatase en nanopoudre (le numéro CAS: 1317-70-0, la taille des particules: <25 nm, et la surface spécifique: 45-55 m²/g), et le TiO₂ P25 en nanopoudre (le numéro CAS: 13463-67-7, la taille des particules: 21 nm et la surface spécifique: 35-65 m²/g) qui ont été fournis par Sigma-Aldrich (Allemagne) comme adsorbant.

Les solutions stocks de la bixine (± 20 mg/L) ont été préparées dans l'acétone et le carbonate de diméthyle séparément. Les solutions à la concentration requise ($\pm 2-15$ mg/L) ont été préparées par dilution de la solution stock. La quantité de 30 mg de l'agent adsorbant a été ajoutée à la solution de 5 mL de bixine ($\pm 2-15$ mg/L). Les mélanges ont été agités sur une table vibrante de façon continue (300 rpm) à la température ambiante ($\sim 22^{\circ}\text{C}$). Les échantillons ont été prélevés au bout de 30 minutes (temps d'équilibre prédéterminé) et quelques millilitres de la solution de surnageant ont été pipeté. Le spectre d'absorption a été obtenu immédiatement en utilisant un spectrophotomètre UV-visible. Les concentrations de la bixine dans les solutions ont été déterminées par spectrophotomètre UV-visible calibré à 456 nm. Pour les études du temps de contact, la concentration résiduelle de 5 mL de bixine (10 mg/L) avec l'adsorbant (30 mg) ont été mesurés à des intervalles de temps variant entre 0 à 120 min. Les expériences ont été réalisées en triple et les valeurs moyennes ont été rapportées.

5. Production et test de cellules solaires sensibilisées par la bixine (CSSB)

5.1 Méthode de fabrication

Les principaux matériaux utilisés pour fabriquer les CSSB sont:

- 1) les verres conducteurs FTO TEC-7 (le matériau: $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$, l'épaisseur couche typique: 600 nm, la résistance carrée: 6-8 ohm, la transmission totale à 400-800 nm: 70-81%) fournis par SOLEM.
- 2) les photo-électrodes semiconductrices sur la base de la pâte de TiO_2 anatase, TiO_2 P25 et les kaolinites avant et après activation.
- 3) la bixine comme sensibilisateur.
- 4) l'électrolyte contient le couple redox à base de KI et LiI et les solvants à base des carbonates organiques cycliques, tels que le carbonate d'éthylène (CE) et le carbonate de propylène (CP) fournis par Sigma Aldrich. Nous utilisons aussi les carbonates biosourcés synthétisés à partir du glycérol tels que le carbonate de glycérol (CG), l'acétate de carbonate de glycérol (ACG), et l'éther éthylique de carbonate de glycérol (ECG).
- 5) la contre-électrode à base de carbone mésoporeux.

Les CSSB ont été préparées sur un espace de $0,5 \text{ cm}^2$ par la méthode de *doctor blading* comme ci-dessous.

Les substrats FTO ont été nettoyés par ultrasons dans un mélange d'eau désionisée et d'isopropanol (1 :1 v/v) pendant 1 heure. Les substrats FTO propres ont été chauffés à 450°C pendant 30 minutes avant le dépôt du film.

La pâte de TiO_2 a été préparée en ajoutant 2,5 g de TiO_2 (anatase et P25 séparément), 16 gouttes d'acétyle acétone et 12 gouttes de triton x-100 à 20 mL d'éthanol absolu, et a été agitée pendant 72 heures à 200 tours par minute dans un agitateur magnétique, jusqu'à ce qu'une pâte se forme. La pâte de TiO_2 a ensuite été appliquée sur TCO par la méthode de *doctor blading* à l'aide de scotch magie comme matériau de masquage, a été séchée à l'air, et chauffée à 500°C pendant 1 heure. Après refroidissement à environ 50°C , l'électrode a été sortie du four et a été immergée dans une solution de bixine diluée dans le carbonate de diméthyle pendant 24 heures. La concentration de la bixine utilisée était 1,33 g/L.

La pâte de carbone est utilisée en tant que contre-électrode. Elle a été préparée en ajoutant 640 mg charbon noir graphité, 1 mL de pâte de TiO_2 , et 1 mL de triton x-100 à 2 mL d'eau déminéralisée et l'ensemble a été mélangé sous ultrasons pendant 5 minutes. La pâte de carbone a également été ensuite revêtue sur TCO par la méthode de *doctor blading* à l'aide de scotch magie comme matériau masquage, séchée à l'air, et chauffée à 250°C pendant 1 heure.

Une goutte d'électrolyte, qui est composée de 404 mg de KI, 261 mg d' I_2 , et 551 mg d'acétate de carbonate de glycérol, a été introduite sur les cellules. Enfin, la cellule a été assemblée en utilisant de la colle époxy. Les cellules produites sont appelées TiO_2 -anatase/Bx/KI- I_2 +ACG/C et TiO_2 -P25/Bx/KI- I_2 +ACG/C respectivement dans le texte qui suit, où le nom se réfère à la CSSB avec TiO_2 -anatase et CSSB avec TiO_2 -P25 comme électrode. La Figure 2.5 présente les étapes de fabrications des CSSB.

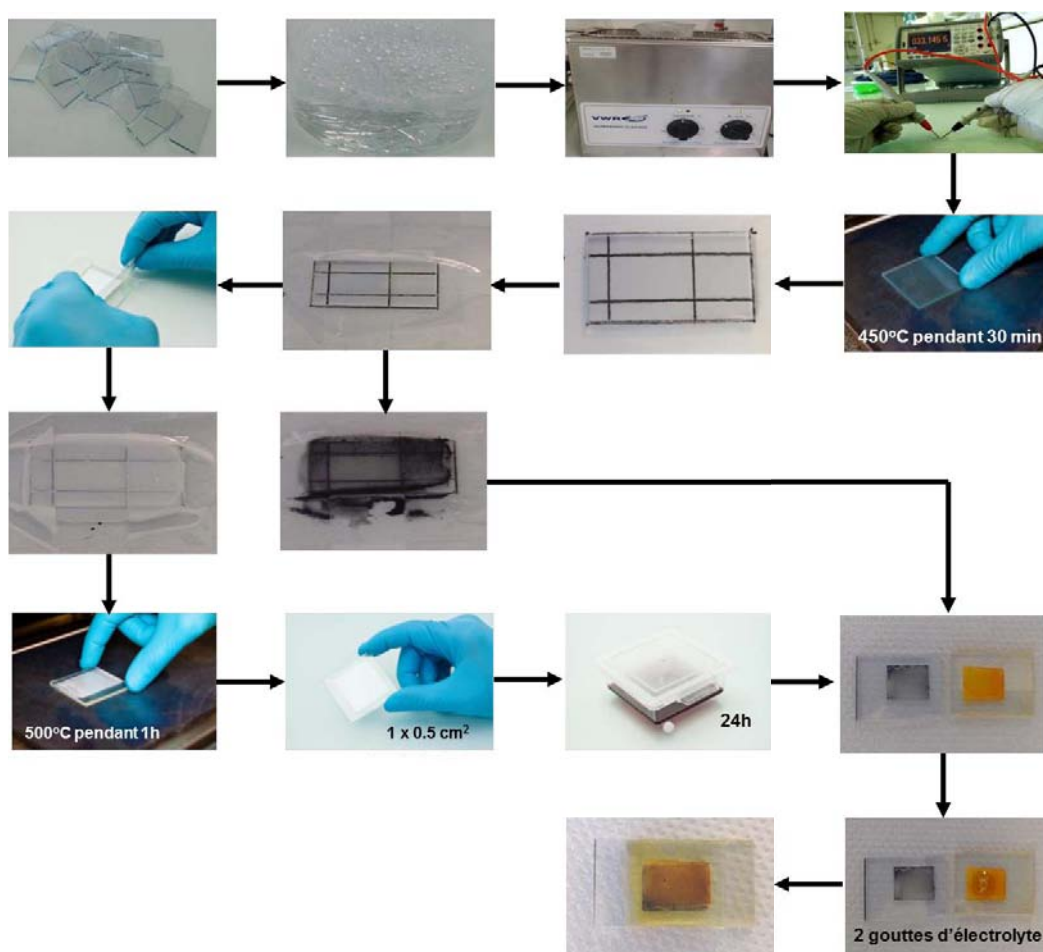


Figure 2.5: Les étapes de fabrication des CSSC

Pour élaborer des électrodes hybrides TiO₂-kaolinite, nous avons préparé les différentes concentrations de la kaolinite par rapport à la masse du TiO₂ anatase (0, 3, 5, 7, et 10 %w/w). Tandis que pour élaborer des électrolytes, nous avons élaboré les différents couples redox et les différents carbonates organiques cycliques.

5.2 Méthodes de caractérisations

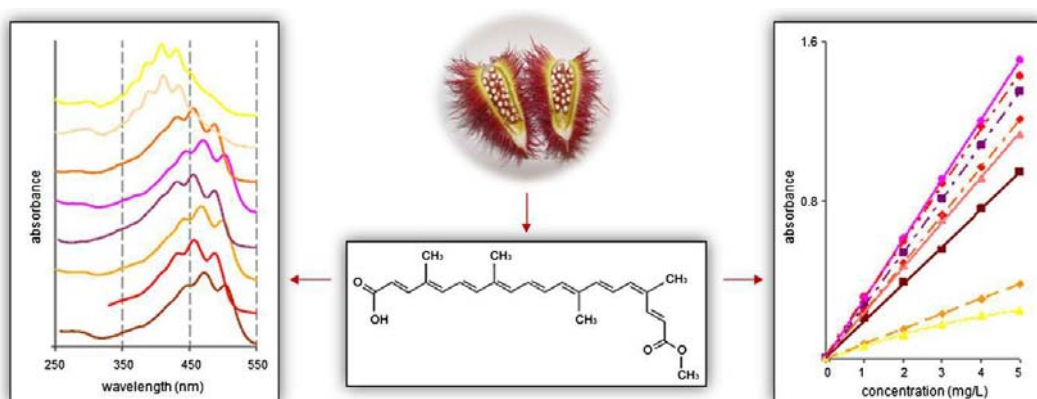
Les performances des CSSB ont été mesurées à l'aide d'une lampe au xénon de 50 watts (PRO-LITE) et l'intensité a été mesurée en utilisant un solarmeter multimetrix SPM72. La tension de circuit ouvert (Voc) et le courant de court-circuit (Isc) à la différence des intensités (0-1000 W/m² en ignorant l'effet de la température) ont été déterminés en utilisant un multimètre Agilent 34461 équipé du logiciel Keysight BenchVue. Les circuits équivalents des CSSB ont été déterminés en utilisant un solartron AMETEX équipé du logiciel Modulab MTS; ces travaux ont été réalisés à LAPLACE-UPS.

Références

1. FAO-WHO, Compendium of Food Additive Specifications, FAO JECFA Monograph, Rome, 2006.
2. Richter, B.E., Jones, B.A., Ezzell, J.L., Porter, N.L., Accelerated Solvent Extraction : A Technique for Sample Preparation, *Analytical Chemistry* 68 (1996), 1033-1039.
3. Still, W.C., Kahn, M., Mitra, A., Rapid Chromatographic Technique for Preparative Separations with Moderate Resolution, *Journal of Organic Chemistry* 43 (1978), 2923-2925.
4. Owen, T., Fundamentals of UV-Visible Spectroscopy, Hawlett-Packard Company, Germany, 1996.
5. Sruart, B., Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, Ltd., 2004.
6. Synder, L.R., Kirkland, J.J., Glajch, J.L., Practical HPLC Method Development, 2nd ed, John Wiley & Sons, Inc., 1997.
7. Cullity, B.D., Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., USA, 1956.
8. Heath, J., Taylor, N., Energy Dispersive Spectroscopy, 2nd ed., John Wiley & Sons, Ltd., 2015.
9. Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M., Characterization of Porous Materials and Powders: Surface Area, Pore Size and Density, Springer, 2004.

10. Sing, K., The Use of Nitrogen Adsorption for Characterisation of Porous Materials, Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 187 (2001), 3-9.
11. Rahmalia, W., Fabre, J.F., Usman, T., Mouloungui, Z., Aprotic Solvents Effect on the UV–Visible Absorption Spectra of Bixin, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 131 (2014), 455–460.

CHAPITRE III



EXTRACTION ET ETUDE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES DE LA BIXINE

1. Introduction

La bixine est un colorant à base de caroténoïde extraite des graines du rocou, arbuste tropical (*Bixa orellana* L.) [1]. Elle est très stable dans l'obscurité, en présence ou en absence à l'oxygène, mais se dégrade lorsqu'elle est éclairée directement [2,3]. La bixine est soluble dans la plupart des solvants organiques polaires, auxquels elle donne une couleur jaune à rouge. Grâce cela, elle est largement utilisée dans l'industrie à des fins médicinales, cosmétiques, et en tant que colorant alimentaire et textile [4-8]. Compte tenu de ses propriétés photosensibles, la bixine est récemment explorée comme un colorant de sensibilisation dans les cellules solaires [9,10] et en thérapie photodynamique [11]. La bixine est moins chère que d'autres colorants naturels. Elle est donc d'une importance commerciale considérable [12].

En tant que sensibilisateur dans une CSSC, la bixine doit couvrir une large partie du spectre solaire entre 400 et 800 nm et doit avoir le coefficient d'extinction molaire le plus élevé possible pour assurer une absorption maximale à la couche chimisorbée. Par ailleurs, afin d'assurer une meilleure injection des électrons, le niveau énergétique LUMO de la bixine doit également être supérieur à celui du TiO₂. Dans les applications futures, les efforts pour améliorer sa biodisponibilité et la simplicité de la méthode d'extraction doivent être développés.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats des études concernant le potentiel de la bixine en tant que sensibilisateur dans une CSSC. Trois parties principales seront abordées: (1) l'étude comparative des méthodes d'extraction de la bixine, (2) la purification et la caractérisation de la bixine, et (3) l'étude des propriétés électroniques de la bixine. Nous aborderons la méthode de l'extraction accélérée par solvant (*accelerated solvent extraction*/ASE). L'ASE utilise l'effet combiné d'une température et pression élevées avec les solvants pour augmenter l'efficacité du processus d'extraction. Il en résulte des temps d'extraction plus courts et une réduction significative de l'utilisation de solvants. Dans ces travaux, nous avons étudié l'efficacité de la technologie ASE pour extraire la bixine de graines de rocou en comparaison avec les technologies conventionnelles. Le

paramètre étudié est l'effet du rapport d'un mélange de solvants (le cyclohexane et l'acétone) sur les rendements d'extraction de la bixine.

Après avoir obtenu la bixine pure, nous étudions le comportement spectral de la bixine dans les différents solvants sur les énergies des transitions $S_0 \rightarrow S_2$ et le coefficient d'absorption de la bixine. Nous avons choisi deux familles de solvants aprotiques pour cette étude: les solvants polaires aprotiques tels que le diméthyle sulfoxyde, l'acétone, le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle, le chloroforme et le carbonate de diméthyle, et des solvants non polaires aprotiques tels que le cyclohexane et l'hexane. Nous utilisons une approche expérimentale et modélisation selon les modèles de la cavité Onsager et les paramètres de solubilité de Hansen. Nous déterminons également le coefficient d'absorption approximatif de la bixine à base de la loi de Beer-Lambert.

2. Etude comparative des méthodes d'extraction de la bixine

2.1 Choisir les solvants verts

L'un des points cruciaux de toutes les méthodes d'extraction est choix du solvant utilisé. Il a la capacité de séparer les analytes d'intérêt à partir d'un mélange de composés en raison de l'affinité avec le solvant. Dans le cas de la bixine, elle est hydrophobe avec une solubilité limitée dans l'eau. Des efforts ont donc été faits récemment pour identifier les solvants les plus appropriés pour cette molécule, afin d'accroître l'efficacité de l'extraction. Beaucoup de recherches se concentrent sur l'augmentation du rendement de la bixine extraite, satisfaisant à la fois en termes d'économie et d'efficacité.

Le Tableau 3.1 montre le développement de méthodes d'extraction de la bixine à partir de graines de rocou et l'effet du solvant sur le rendement de la bixine extraite. Comme on peut le voir dans ce tableau, différents paramètres sont utilisés pour obtenir des conditions optimales d'extraction, mais le type de solvant s'est révélé être une variable qui affecte significativement le rendement d'extraction de la bixine. L'efficacité d'extraction du rocou est associée aux propriétés du solvant.

Tableau 3.1 Développement de méthodes d'extraction de la bixine

Méthodes d'extraction	Solvant	Rendement	Réf.
Extraction par le dioxyde de carbone supercritique de graines de rocou à 40°C (le débit de CO ₂ =650-800 mL/min)	CO ₂ +5% chloroforme (400 bar)	0,01 b	[13]
	CO ₂ +10% méthanol (500 bar)	0,018 b	
	CO ₂ +10% chloroforme (400 bar)	0,005 b	
	CO ₂ +4% acétonitrile (contenant 0,05% d'acide trifluoroacétique)	0,27 b	
Agitation mécanique à température ambiante pendant 1 heure à chaque extraction	eau (Se/So=1:3) (4 cycles d'extraction)	6,8 a	[14]
	éthanol (Se/So=1:20) (10 cycles d'extraction)	18,6 a	
Fluide supercritique à 200 bars et 40°C par deux débits d'écoulement de fluide (0,67g/min et 1,12 g/min)	CO ₂ +5% éthanol (Se/So=1:75)	1,0 a	[15]
Bain à ultrasons à température ambiante pendant 12 min	méthanol:eau (1:1 v/v)	0,027 b	[7]
	éthanol:eau (1:1 v/v)	0,026 b	
	méthanol	0,406 b	
	éthanol	0,426 b	
	acétate d'éthyle	0,492 b	
	hexane	0,045 b	
Distillation à la vapeur pendant 48h	95% éthanol	18,15 b	[16]
	10% acide acétique glacial + 90% d'alcool absolu	13,34 b	
	acide acétique glacial	18,43 b	
Micro-ondes à 210 W pendant 18 min	acétate d'éthyle:eau (75:10 v/v)	18,28 b	[17]
Bain à ultrasons à une température inférieure à 60°C	acétate d'éthyle	0,21 b	[9]
Soxhlet à 50°C pendant 60 min (Se:So=1:2)	acétone (dans l'obscurité)	68,5 a	[18]
	acétone (sous lumière)	67,3 a	
Fluide supercritique à 60°C et 400 bar (Se:So=1:35)	99,9% CO ₂	2,2 b	[19]
Extraction par fluide supercritique à 60°C et 400 bar pendant 10 min du temps d'extraction statique	Ethanol	17,54 a	[20]
	acétate d'éthyle	19,65 a	
	Eau	0,80 a	
Extraction liquide sous pression (PLE) à 60°C	eau à 20 bar	0,92 a	[21]
	éthanol à 20 bar	5,85 a	
	acétate d'éthyle à 20 bar	22,62 a	
	éthanol à 100 bar (Se:So=1:4)	8,69 a	
	éthanol à 100 bar (Se:So=1:8)	9,07 a	
Extraction ultrason assistée à 72,7°C pendant 7 heures 25 min	chloroforme (Se:So=14:100, cycle d'extraction= 0,8 sec)	6,35 b	[22]
Bain à ultrasons à 25°C pendant 5 min à chaque extraction (15 cycles d'extraction)	acétone:méthanol:eau (50:40:10 v/v/v) (Se:So=1 :9)	11,1 b	[23]

Se/So: le rapport entre les graines et le solvant (g/mL)

a: la bixine obtenue par rapport de la bixine totale dans les graines (% en poids)

b: la bixine obtenue par rapport de graines totales (mg/g)

La bixine porte un groupe carboxylique à une terminaison et un groupe carboxyester à l'autre terminaison de la chaîne hydrocarbonée de 25 atomes de carbone. Elle est plus polaire que les caroténoïdes habituellement trouvés dans les aliments (chaîne de 40 atomes de carbone). Elle montre plus d'affinité pour les solvants polaires aprotiques. Par conséquent, l'efficacité d'extraction du rocou dans de l'acétate d'éthyle et de l'acétone est supérieure à celle dans l'hexane, l'éthanol, le méthanol et l'eau [7,18,20,21]. Le Tableau 3.1 montre que la bixine est plus soluble dans l'acétonitrile que dans le chloroforme. En raison d'un groupe carboxylique libre. Anderson *et al.*[13] ont modifié le pouvoir solvant du CO₂ par additivation d'acétonitrile. Les solvants polaires utilisés dans l'extraction par fluide supercritique augmentent le rendement d'extraction. C'est l'exemple de l'acétonitrile additivé de 0,05% d'acide trifluoroacétique

L'utilisation de l'eau comme solvant dans toutes les méthodes a eu un effet négatif sur la récupération de la bixine. Rodrigues *et al.* [21] ont testé l'utilisation de l'eau sous pression sur des semences dégraissées de bixine sans succès. Cela pourrait être justifié parce que la bixine présente une faible solubilité dans l'eau, à environ 0,0034% [6]. La technique sous pression confirme que l'acétate d'éthyle est un des solvants polaires aprotiques adapté à l'extraction quantitative de la bixine avec un rendement élevé de 22,62%. Le rendement d'extraction le plus élevé de la bixine est obtenu lorsque l'acétone est utilisée comme seul solvant dans la technique au soxhlet [18] en accord avec la recommandation de la FAO-WHO [24].

Un mélange de deux solvants est couramment utilisé dans lequel un des solvants est seulement partiellement miscible avec le mélange des composés cibles, tandis que l'autre solvant est totalement miscible avec le mélange des composés cibles [25]. Par conséquent, dans ces travaux, en utilisant la technique ASE, nous avons choisi un mélange d'acétone et de cyclohexane.

Nous avons utilisé les solvants dont les effets néfastes sur l'environnement sont les plus faibles, les solvants les plus verts. L'acétone est un solvant qui est le plus souvent utilisé pour extraire des composés organiques à partir de plantes. Il est un solvant biorenouvelable qui peut être obtenu par fermentation. Tandis que le cyclohexane est bien moins toxique que l'hexane. L'hexane est l'un des six

solvants (le méthanol, l'éthanol, le 2-propanol, l'acétone, l'acétate d'éthyle et l'hexane) qui sont permis par le JECFA (*Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives*) par l'extraction de la bixine. Par contre, il présente de nombreux inconvénients, par exemple sa grande inflammabilité, sa dangerosité pour la santé et l'environnement et son origine non-renouvelable. Son utilisation dans le domaine de l'extraction est donc discutée depuis les années 1980, avec une intensité renouvelée depuis les années 2000 [26,27].

Il existe de nombreuses propriétés désirables d'un solvant approprié pour l'extraction de la bixine. Les propriétés chimiques et physiques du cyclohexane et l'acétone, les solvants utilisés dans cette étude, comparés à l'hexane sont présentées dans le Tableau 3.2. Ces propriétés déterminent en grande partie leur intérêt relatif pour une utilisation dans l'extraction de la bixine. Nous avons réalisé la modification des caractéristiques physiques de solvants en mélangeant l'acétone et le cyclohexane dans différents rapports pour obtenir des géométries variables de solvants et des gammes de polarité, afin de déterminer un rapport optimal de solvants pour l'extraction efficace de la bixine.

Tableau 3.2: Les propriétés chimiques et physiques du cyclohexane, de l'acétone et de l'hexane

Propriété physique	Cyclohexane	Acétone	Hexane
Point d'ébullition (°C)	80,7	56,1	69,0
Chaleur latente de vaporisation (cal/g)	77,2	124,5	79,9
Chaleur spécifique (cal/g°C)	0,433	0,510	0,533
Densité à 20°C (g/cm ³)	0,778	0,791	0,659
Viscosité du liquide à 20°C (cp)	0,977	0,316	0,312
Tension superficielle (dyne/cm)	24,98	23,7	18,40
Constante diélectrique	2,02	21,5	1,89
Moment dipolaire (D)	0,0	2,70	0,0
Point d'inflammation (°C)	-18	-16	-23
Les valeurs de la limite de seuil pondérée dans le temps (<i>the threshold limit value- time weighted average</i> /TLV-TWA) (ppm)	750	300	50

2.2 Rendement d'extraction

2.2.1 Analyse par spectrophotométrie UV-visible

La quantification d'échantillons contenant un mélange des pigments en utilisant l'analyse directe par spectrophotométrie est abordable et largement utilisée jusqu'à présent. Cette quantification nécessite l'utilisation d'équations qui utilisent des coefficients d'extinction molaire pour chaque pigment spécifique. Ces équations peuvent utiliser un seul coefficient d'extinction (à savoir, plusieurs monochromatique) ou inclure plusieurs coefficients pour minimiser l'interférence produite par le chevauchement des spectres d'absorption 'à savoir, trichomic). Les analyses spectrophotométriques peuvent donner des résultats divergents selon l'équation qui est utilisée [28,29].

En utilisant une adaptation de la méthode décrite par la FAO-WHO (Chapitre II: 1.1), nous avons tout d'abord déterminé la concentration totale de la bixine dans les graines de rocou. Les graines de rocou ont été préparées par extraction répétée. Le résultat montre que les graines de rocou utilisées dans ces travaux présentent la concentration de $27,90 \pm 0,02$ mg/g de bixine. Nous avons donc utilisé cette valeur pour calculer les rendements d'extraction de la bixine dans l'Eq. 3.1 [17]:

$$\text{Rendement d'extraction (\%)} = \frac{\text{Teneur en bixine obtenue dans l'extrait de rocou (mg/g)}}{\text{Teneur totale de la bixine dans les graines de rocou (mg/g)}} \times 100\%$$

$$\text{Rendement d'extraction (\%)} = \frac{\text{Teneur en bixine obtenue dans l'extrait de rocou (mg/g)}}{27,9 \text{ mg/g}} \times 100\%$$

Comme exposé dans le Chapitre II: 1.2.1, l'extraction accélérée par solvant du pigment à partir de graines du rocou a été réalisée avec les différents ratios cyclohexane : acétone (100:0; 80:20; 60:40; 40:60; 20:80; 0:100) exprimés en pourcentages. Sur les mêmes échantillons et en utilisant les mêmes conditions, l'extraction a été répétée deux fois pour maximiser les rendements de la bixine obtenue. L'analyse quantitative de la bixine a été faite par spectrophotométrie UV-visible selon la loi de Beer-Lambert. La Figure 3.1 présente les spectres UV-visible des extraits obtenus par ASE et le Tableau 3.3 présente les rendements d'extraction de la bixine calculés par l'Eq. 3.1.

La Figure 3.1 montre que des extraits de rocou obtenus par ASE en utilisant de l'acétone à 100% et les mélanges cyclohexane:acétone ont les comportements spectraux identiques. Les maxima d'absorption sont attendus à 487, 456, et 434 nm, ce qui est cohérent avec le spectre de la bixine. Cependant, l'utilisation de cyclohexane à 100% ne montre pas le spectre typique de la bixine. L'utilisation de cyclohexane à 100% donne le rendement le plus faible (Tableau 3.3). Ces résultats signalent que le cyclohexane n'est pas miscible ou seulement partiellement miscible avec la bixine. Tandis que l'acétone, en plus d'être miscible avec le cyclohexane, il est également miscible avec la bixine. L'acétone est connue en tant que bon solvant pour l'extraction des pigments végétaux car il brise les parois des cellules [30].

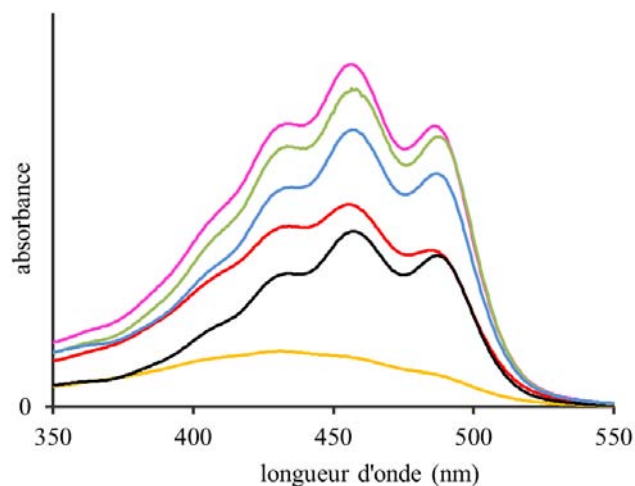


Figure 3.1: Spectre UV-visible des extraits de rocou (dans l'acétone) après la première extraction en utilisant 100:0 (—), 80:20 (—), 40:60 (—), 20:80 (—), 0:100 (—) % cyclohexane:acétone et 60:40 (—) % cyclohexane:acétone après la troisième extraction par ASE

La différence de volumes d'acétone montre des effets significatifs sur les rendements d'extraction de la bixine. Une augmentation significative des rendements d'extraction de la bixine a été observée avec l'utilisation d'un mélange 60% de cyclohexane et 40% d'acétone à 50°C pendant 5 min de temps de chauffage. Après trois cycles d'extraction, nous isolons 48,00%. Ce rendement est plus élevé que celui obtenu dans l'acétone à 100% (30,02%). Ce résultat est également supérieur à celui des autres rapports de solvants. Cette amélioration est probablement due à la modification des caractéristiques physiques du cyclohexane

pur par l'acétone. La présence de l'acétone cause la diminution du point d'ébullition, de la viscosité et de la tension superficielle du cyclohexane pur. Elle cause également l'augmentation de la constante diélectrique et du moment dipolaire.

Tableau 3.3: Les rendements d'extraction de la bixine par ASE et par la méthode conventionnelle avec les différents rapports de cyclohexane et d'acétone

Pourcentage de solvant (%)		Rendement d'extraction de la bixine (%)			
Cyclohexane	Acétone	I	II	III	T
ASE					
100	0	1,87 ± 0,03	0,38 ± 0,04	0,17 ± 0,04	2,42 ± 0,05
80	20	9,14 ± 0,04	4,98 ± 0,03	3,57 ± 0,04	17,69 ± 0,09
60	40	26,93 ± 0,03	12,16 ± 0,02	8,92 ± 0,03	48,00 ± 0,05
40	60	16,43 ± 0,13	11,00 ± 0,13	9,07 ± 0,10	36,50 ± 0,21
20	80	15,76 ± 0,02	13,08 ± 0,03	7,33 ± 0,04	36,17 ± 0,03
0	100	13,55 ± 0,03	10,03 ± 0,03	6,44 ± 0,03	30,02 ± 0,03
METHODE CONVENTIONNELLE					
60	40	16,23 ± 0,05	8,04 ± 0,05	2,87 ± 0,06	29,14 ± 0,05

I: la première extraction, II: la deuxième extraction, III: la troisième extraction, T: pourcentage totale de la bixine extrait après trois cycles d'extractions

Etant donné que l'extraction est en partie régie par l'écoulement capillaire, un mélange de solvants avec une viscosité faible présente un taux d'extraction supérieur. La tension superficielle est une indication de la tendance d'une surface exposée de solvant à favoriser le contact avec la surface la plus petite possible en raison de la cohésion intermoléculaire des molécules de solvant. Une tension superficielle élevée peut empêcher la pénétration du solvant de la bixine et amener un taux d'extraction réduit.

La constante diélectrique est une grandeur sans dimension qui indique les propriétés d'isolation électrique du solvant. C'est une mesure de la capacité du solvant par rapport à la capacité de l'eau. Le moment dipolaire est la mesure de la polarité moléculaire nette. Plus sont élevées la constante diélectrique et le moment dipolaire, plus le solvant est polaire. La bixine a un moment dipolaire de 1,88 D [31] et pour ce raison, il y a de grandes possibilités de trouver une gamme de polarités optimales de solvant pour extraction de la bixine.

L'augmentation du taux d'acétone dans le rapport des solvants (cyclohexane: acétone) 40:60, 20:80 et 0:100%, diminue les rendements d'extraction de la bixine. Bien que la viscosité augmente, l'augmentation de la polarité diminue le rendement d'extraction de la bixine. Certaines études ont indiqué que la plupart des solvants les moins polaires et les plus polaires testés ont montré une très faible efficacité de l'extraction de la bixine [7,30].

Ces résultats permettent de conclure que le mélange de cyclohexane 60% et de l'acétone 40% est un solvant plus favorable pour l'extraction de la bixine. Donc, en utilisant le même solvant, nous faisons une étude comparable avec la méthode conventionnelle. Le rendement total obtenu après trois cycles d'extraction sous agitation magnétique à la température ambiante pendant 6 heures de chaque cycle est $29,14 \pm 0,05\%$. Ce qui positionne l'ASE comme une méthode d'extraction potentielle plus efficace pour la bixine. Un cycle d'extraction peut être réalisé dans une période très courte et elle peut augmenter les rendements d'extraction de la bixine.

2.2.2 Analyse par CLHP

L'analyse qualitative et quantitative de pigments en utilisant la méthode spectrophotométrique directe peut être sujette à des interférences [32,33]. La méthode CLHP propose de développer une méthode d'analyse pour la détermination simultanée des composants du colorant principal, les isomères mineurs et les produits de dégradation dans les extraits de rocou [33]. L'analyse par CLHP permet la discrimination de la bixine par rapport à ses dérivés.

Deux situations distinctes existent pour l'analyse qualitative: (1) les composants de l'échantillon sont connus et des pics sont affectés aux composants connus, et (2) les composants de l'échantillon ne sont pas connus complètement et nous essayons de les caractériser dans la boîte noire. Dans cette étude, nous avons injecté la bixine pure achetée auprès de MOLEKULA.com. Elle est utilisée dans les conditions d'analyse identiques comme standard. Nous avons attribué les pics de bixine extrait par ASE et la méthode conventionnelle dans le chromatogramme sur la base de temps de rétention de standard. Tandis que les autres pics inconnus, nous avons essayé de les caractériser d'après des données bibliographiques.

La Figure 3.2 montre le chromatogramme de la bixine standard. La bixine présente un temps de rétention de 4,12 minutes. Nous attribuons chaque pic de bixine obtenu par ASE et selon la méthode conventionnelle à ce temps de rétention. Sur la base de l'analyse CLHP, tous les échantillons apparaissent sous forme d'un pic fin au temps de rétention $\pm 4,12$ minutes (Tableau 3.4). Ce qui confirme que tous les extraits obtenus à la fois par la méthode ASE et la méthode conventionnelle contiennent de la bixine.

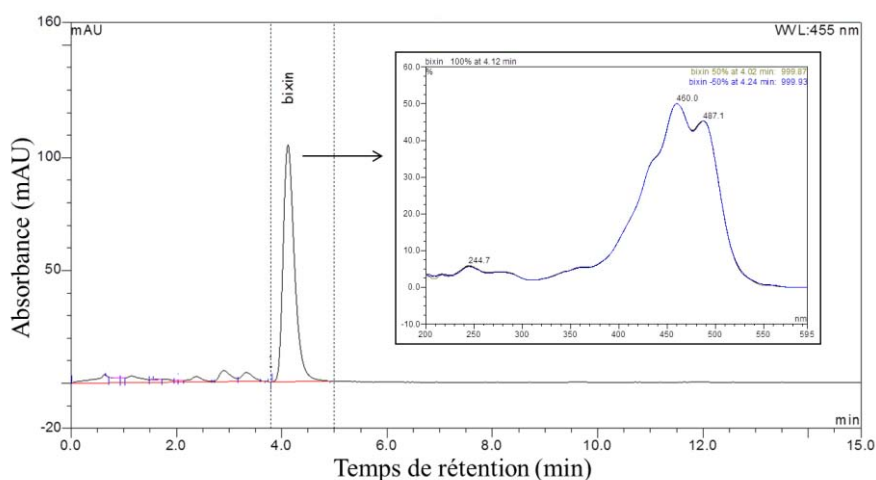


Figure 3.2: Chromatogramme de la bixine pure achetée auprès de MOLEKULA.com obtenu par CLHP avec l'acétonitrile/0,5% d'acide acétique (70:30 v/v) comme phase mobile dans des conditions isocratiques à un débit d'écoulement de 1,0 mL/min et le spectre UV-visible détecté

Une fois que les pics de la bixine ont été intégrés et identifiés, l'étape suivante de l'analyse est la quantification. Dans cette étape, nous utilisons la méthode du standard externe en préparant quelques solutions de bixine standard dont les concentrations ont été déterminées. Les concentrations de bixine ont été obtenues à partir de courbes réalisées avec des standards (Figure 3.3) en intégrant l'aire de pic à la longueur d'onde maximale d'absorption de la bixine. Dans tous les cas, les corrélations linéaires ont été mesurées à l'interception forcée à zéro.

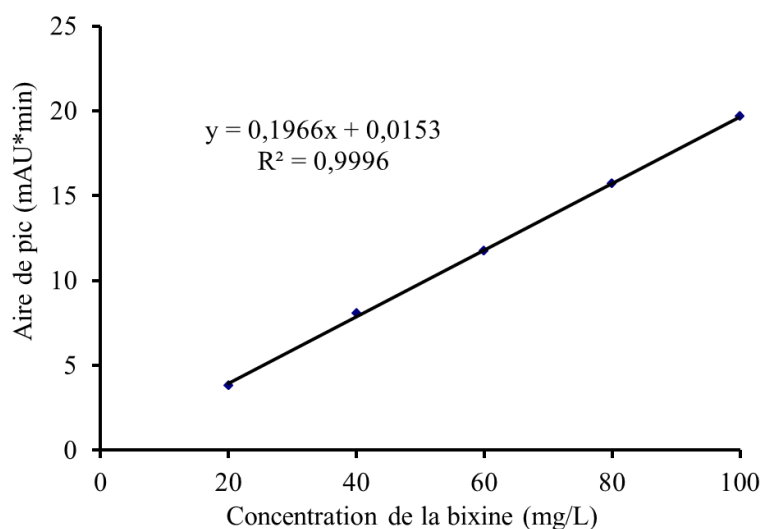


Figure 3.3: Courbe d'étalonnage externe de la bixine standard

La Figure 3.3 montre que la courbe d'étalonnage externe est linéaire. Les résultats de l'analyse par CLHP sur les rendements d'extraction de la bixine (Tableau 3.4) ont montré une corrélation satisfaisante avec les méthodes de spectrophotométrie. Ces résultats montrent une augmentation significative des rendements d'extraction de la bixine avec l'utilisation d'un mélange à 60% de cyclohexane et 40% d'acétone. Les résultats obtenus par les méthodes de spectrophotométrie étaient légèrement plus élevés que les résultats trouvés par l'analyse CLHP, ce qui indique la présence d'absorbantes d'espèces autres que la bixine.

Cela se traduit par l'existence de différences constantes dans les résultats obtenus par les deux méthodes, la variabilité dans le type d'échantillon, l'intégrité et la concentration sur toute la gamme analysée peut être le facteur primordial et illustre en outre les limites des méthodes spectroscopiques.

Tableau 3.4: Les rendements d'extraction de la bixine obtenus par ASE avec les différents pourcentags du cyclohexane et d'acétone en comparant avec la méthode conventionnelle sur la base de l'analyse CLHP

Pourcentage de solvant (%)		Temps de rétention (minutes)	Rendements d'extraction de la bixine obtenues par ASE (totale de trois cycles d'extraction) (%)
Cyclohexane	Acétone		
ASE			
100	0	4,050	0,96
80	20	4,073	19,87
60	40	4,049	42,76
40	60	4,151	28,05
20	80	4,130	28,92
0	100	4,050	26,59
METHODE CONVENTIONNELLE			
60	40	4.055	29.09

En plus de déterminer les rendements d'extraction de la bixine, l'analyse CLHP a été également utilisée pour déterminer le degré de pureté de la bixine dans chaque extrait sur la base de l'aire du pic unique de la bixine. Ce degré de pureté a été calculé comme le pourcentage de la surface du pic de la bixine par rapport à la surface totale.

L'analyse CLHP montre que l'utilisation de cyclohexane à 100% ne permet pas une bonne extraction, tandis que l'utilisation de cyclohexane et d'acétone (80%: 20%) donne un taux de 5,49% de pureté de la bixine. L'utilisation de cyclohexane et d'acétone (60%: 40%) donne une bixine extraite qui a de 68,16% un degré de pureté. Une augmentation du rapport de l'acétone n'a pas provoqué une augmentation significative du degré de pureté de la bixine. L'utilisation de cyclohexane et d'acétone (40%: 60%, 20%: 80%, 0: 100%) donne 72,58%, 64,17% et 70,02% de degré de pureté, respectivement.

Des produits cristallins de la bixine d'une pureté de 80% à 97% peuvent être obtenus par extraction de graines de rocou avec certains solvants organiques [34]. La pureté de la bixine faible dans cette expérience peut être provoquée par la température de chauffage de 50°C. Ceci est démontré par la pureté de la bixine générée par la méthode conventionnelle avec 81,30% de degré de pureté.

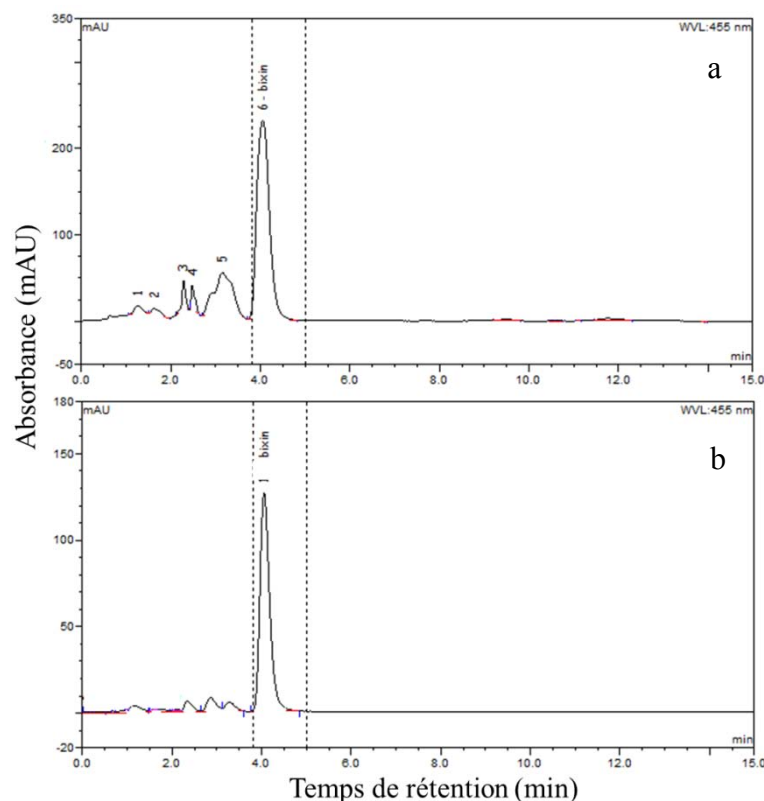


Figure 3.4: Comparaison de chromatogrammes CLHP de l'extrait de rocou obtenu en utilisant un mélange cyclohexane:acétone (60:40 v/v) par ASE (a) et par la méthode conventionnelle (b)

La formation de plusieurs produits de dégradation a été confirmée par les chromatogrammes de CLHP reportés sur la Figure 3.4a et 3.4b. Les produits identifiables sont présentés dans le Tableau 3.5. Le pic 5 avec un temps de rétention de 3,14 min a une surface plus grande que celle des pics avec des temps de rétention similaires (2,86 min et 3,20 min). Les temps de rétention de ces produits étaient proches de celle de la bixine, indiquant que ces produits peuvent être des isomères géométriques de la bixine. Rios *et al.* [35] ont indiqué que le produit de dégradation qui apparaît au même temps de rétention que celui de la bixine peut être la *di-cis*-bixine. Les isomères *di-cis*-bixine peuvent être considérés comme des intermédiaires réactionnels qui produisent *all-trans* C-17 de manière irréversible (pic 1) [35]. Les pics 3 et 4 montrent une intensité plus faible que celle de la bixine. Ces caractéristiques coïncident avec celles rapportées pour *all-trans*-norbixine dans un mélange de solvants similaires.

Tableau 3.5: Identification des produits de dégradation possibles provoqués par la température

Numéro de pic (Figure 3.4a)	Temps de rétention (minutes)		Produits possibles
	Figure 3.4a	Figure 3.4b en comparaison	
6	4,05	4,05	Bixine
5	3,14	3,20	di- <i>cis</i> -bixine
		2,86	
4	2,47	2,33	all- <i>trans</i> - norbixine
3	2,28		
2	1,62	1,14	non identifié
1	1,26		all- <i>trans</i> -C-17

3. Purification et caractérisation de la bixine

3.1 Purification de la bixine par chromatographie flash

Dès que les conditions optimales d'extraction de la bixine par ASE ont été connues, l'étape suivante a consisté à faire l'étude de la purification de la bixine. La purification a été effectuée en utilisant la chromatographie flash. C'est une méthode de purification préparatoire pour l'isolement rapide de composés, y compris des mélanges réactionnels, où les molécules cibles (synthétisées) doivent être séparées de l'excès de réactifs, des sous-produits et des produits secondaires. Il en est de même des produits naturels où les composés d'intérêt doivent être séparés de la matrice et des impuretés.

Nous avons utilisé cette méthode pour ses avantages par rapport à la technique classique: (1) des particules de gel de silice utilisées sont légèrement plus petites (250-400 maillés), et (2) en raison du débit limité de solvant provoqué par les petites particules de gel, le gaz sous pression (environ 10-15 psi) est utilisé pour entraîner le solvant à travers la colonne de la phase stationnaire. Le résultat net est une chromatographie rapide ("over dans un flash") avec une résolution élevée [36].

3.2 Caractérisation de la bixine

3.2.1 Spectrophotométrie UV-Visible

La Figure 3.5 présente le spectre d'absorbance UV-visible de la bixine pure obtenue par chromatographie flash. La bixine dans l'acétone a montré ses

absorptions maxima à 487 nm, 457 nm et 434 nm. Elle présente une corrélation correcte avec les résultats obtenus par la méthode conventionnelle de FAO-WHO [24]. Dans cette étude, l'acétone a été utilisée dans le processus d'extraction et de purification du pigment et joue également un rôle majeur dans l'analyse du pigment par spectrophotométrie UV-visible. L'acétone a tendance à produire des pigments avec un pic d'absorption élevé [37]. Par conséquent, la réponse spectrophotométrique de pigments facilite son analyse qualitative et quantitative. La contribution de ce solvant pour l'extraction dans les différentes espèces de la bixine a été relativement étudiée [24].

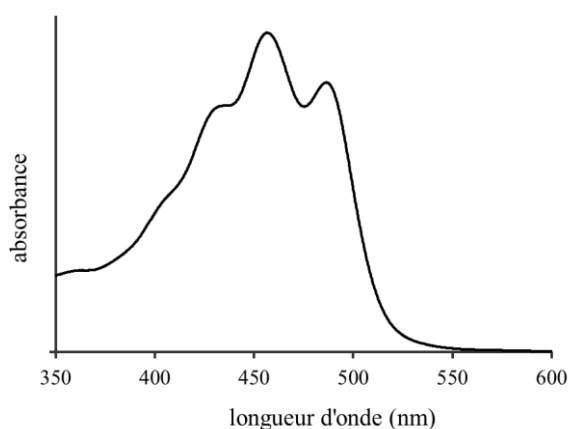


Figure 3.5: Spectre UV-visible de la bixine pure dans l'acétone

3.2.2 Spectroscopie IRTF

Le spectre IRTF de l'extrait de rocou obtenu par ASE (l'extrait brut) (Figure 3.6 en noir) montre les bandes suivantes: à 3417 cm^{-1} -O-H vibration d'élongation, à 2924 cm^{-1} et 2853 cm^{-1} H-C-H vibration de flexion, à 1717 cm^{-1} C=O du groupe carboxylique, à 1617 cm^{-1} -O-H vibration de flexion, à 1562 cm^{-1} et 1426 cm^{-1} C=C élongation d'alcène, à 1378 cm^{-1} C-H flexion des groupes méthyles, à 1256 cm^{-1} C=O stretching, à 1160 cm^{-1} C-O-C les vibrations symétriques et asymétriques du groupe ester, à 1008 cm^{-1} -C-H asymétrique pliage, 963 cm^{-1} méthylène (vibrations oscillantes du *trans*-caroténoïde), 846 cm^{-1} le couplage des vibrations d'élongation du C-O, à 826 cm^{-1} méthylène terminal et à 722 cm^{-1} méthylène (vibrations oscillantes du *cis*-caroténoïde) [38].

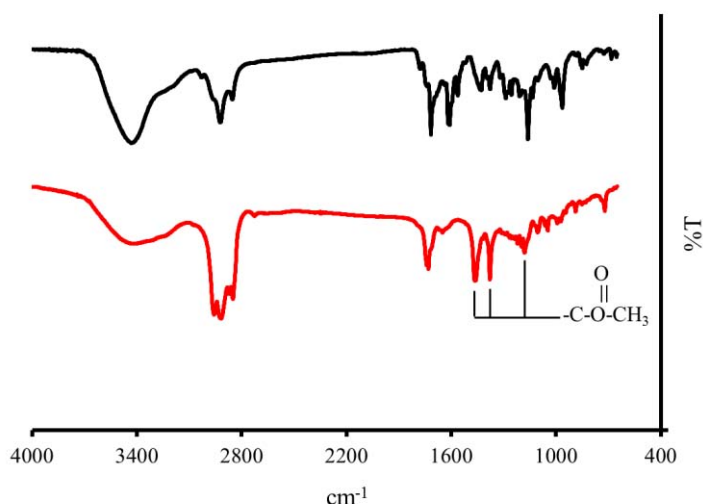


Figure 3.6: Spectres IRTF de l'extrait de rocou obtenu par ASE (noir) et la bixine pure obtenue par chromatographie flash (rouge)

Ces spectres IR montrent la différence entre le spectre de l'extrait de rocou et le spectre de la bixine pure. Ceci suggère qu'il existe d'autres composants contenus dans l'extrait de rocou. Des traces de diesters de bixine peuvent être trouvés dans l'extrait de rocou. Tirimanna [39] a postulé la présence d'autres caroténoïdes mineurs dans le rocou, comprenant le β -carotène, la cryptoxanthine, la lutéine, la zéaxanthine et la bixine de méthyle. La présence d'une gamme d'analogues du lycopène et autres caroténoïdes mineurs dans l'extrait de rocou a également été rapportée par Mercadante *et al.*[40].

Cependant, le composant et colorant principal du rocou est confirmé comme étant la bixine, car les différences entre l'extrait de rocou et le spectre de la bixine pur ne sont pas significatifs. Le spectre de la bixine obtenu par la chromatographie flash sur la Figure 3.6 confirme que la bixine obtenue est dans la forme *cis*-bixine. Les groupes suivants ont été observés dans le spectre de la bixine: à 3420 cm^{-1} - OH vibration d'élongation, à 2957 cm^{-1} , 2917 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} H-C-H vibration de flexion, à 1731 cm^{-1} du groupe C=O ester, à 1620 cm^{-1} la vibration -OH flexion, à 1469 cm^{-1} alcène C=C élongation, à 1378 cm^{-1} C-H flexion des groupes méthyle, à 1220 cm^{-1} C=O stretching, à 1180 cm^{-1} symétriques et asymétriques de vibrations du groupe ester C-O-C et à 720 cm^{-1} méthylène vibrations oscillantes de *cis*-caroténoïde [38].

3.1.3 CLHP

L'analyse CLHP a également été réalisée pour déterminer le degré de pureté de la bixine obtenue. Le chromatogramme de la bixine purifiée par chromatographie flash (Figure 3.7) indique un degré de pureté de 88,11%. D'autres composants sont identifiés. Il s'agit de la *di-cis*-bixine à 11,75% et un composé inconnu à 0,14%. C'est-à-dire que la purification a donné 99,86% de bixine, constituée de 88,11% de *cis*-bixine et 11,75% de *di-cis*-bixine. Cet extrait de bixine est celui que nous utilisons pour les travaux de cette thèse.

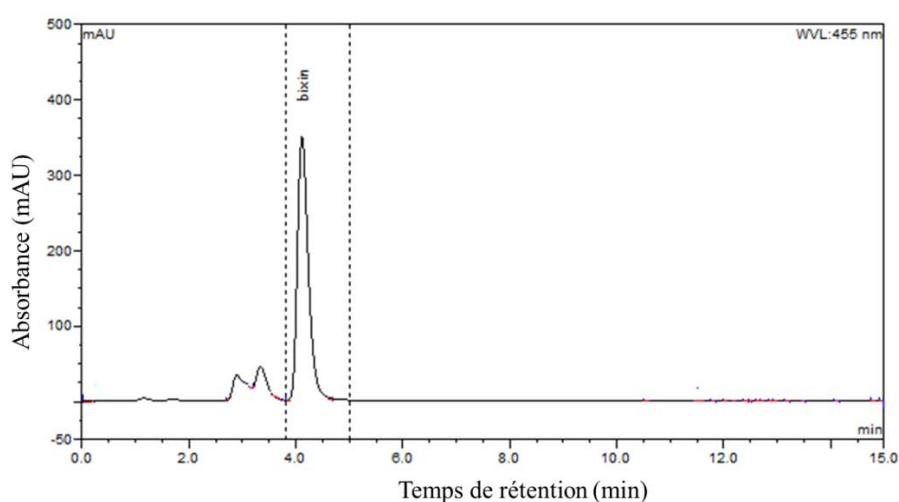


Figure 3.7: Chromatogramme CLHP de la bixine obtenu par chromatographie flash

4 Etude des propriétés électroniques de la bixine

La bixine a été extraite à partir de graines de rocou par ASE suivie d'une purification par chromatographie flash. Nous avons fait un screening pour identifier les solvants les plus appropriés pour cette molécule, afin d'accroître l'efficacité de l'extraction. En outre, nous avons utilisé la CLHP et la spectroscopie UV-visible comme modèles analytiques pour la détermination du rendement d'extraction de la bixine. Divers solvants ont également été utilisés comme phases mobiles dans une analyse par CLHP ou spectroscopie UV-visible pour la quantification de la bixine. Cette quantification est généralement effectuée en mesurant l'absorbance des solutions mères et en utilisant les valeurs obtenues pour calculer la concentration de la bixine. Les valeurs obtenues par cette méthode

dépendent du coefficient d'absorption de la bixine dans les solvants utilisés [33,41,42].

Nous avons précédemment rapporté qu'un mélange cyclohexane:acétone (60:40 v/v) est un solvant approprié pour optimiser le rendement d'extraction de la bixine par ASE. La purification par la chromatographie flash avec des gradients d'acétone et d'hexane a donné 99,86% de bixine, composée de 88,11% de *cis*-bixine et 11,75% de di-*cis*-bixine [43]. Dans cette partie, nous avons étudié le comportement de la bixine dans différents solvants en tenant compte des changements de la longueur d'onde maxima (λ_{\max}) et du coefficient d'absorption de la bixine dans les solvants particuliers. Nous avons choisi deux familles de solvants aprotiques pour cette étude: (1) les solvants polaires aprotiques tels que le diméthyle sulfoxyde, l'acétone, le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle, le chloroforme et le carbonate de diméthyle, et (2) les solvants non polaires aprotiques, tels que le cyclohexane et l'hexane. Nous avons utilisé une approche expérimentale par modélisation basée sur les modèles de la cavité Onsager et la théorie des paramètres de solubilité de Hansen.

L'information sur les déplacements de longueur d'onde maximale (λ_{\max}) est particulièrement importante pour comprendre la modification des énergies de transition $S_0 \rightarrow S_2$ de la bixine dans les différents solvants, alors que le coefficient d'absorption peut être généralement utilisé comme un outil de diagnostic, en particulier pour les estimations de la concentration totale de bixine dans un mélange ou un extrait. Dans l'application en tant que colorant sensibilisateur de CSSC, la bixine qui a l'énergie de transition $S_0 \rightarrow S_2$ inférieure et le coefficient d'absorption supérieur donnera une efficacité de conversion d'énergie plus élevée [9,31].

4.1 Effets de solvant sur l'énergie de transition $S_0 \rightarrow S_2$

4.1.1 Théorie et calcul

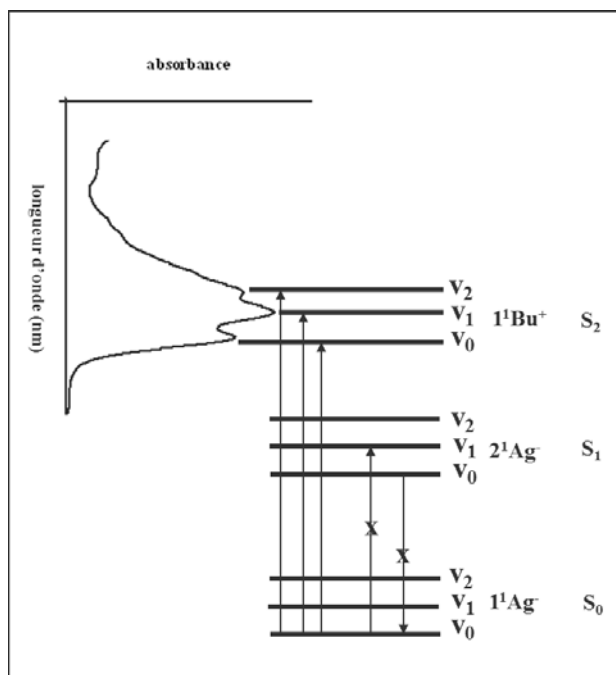


Figure 3.8: Ordre des états singlets de basse énergie des caroténoïdes [44]

La bande d'absorption forte dans le visible de caroténoïdes est connue pour être associée à une transition de photon permettant $S_0(1^1Ag^-) \rightarrow S_2(1^1Bu^+)$ (Figure 3.8), qui peut être déterminée à partir de la longueur d'onde maxima du spectre d'absorption [45]. En utilisant le modèle théorique de la cavité et le champ de réaction, Onsager [46] a révélé que le décalage de bande des spectres d'absorption dans les solutions est lié à l'indice de réfraction $R(n^2)$, à la constante diélectrique $R(\epsilon)$ de solvants et à la polarité du solvant $R(\epsilon) - R(n^2)$. Ces corrélations ont été décrites respectivement par les équations Eq.3.2., Eq 3.3., et Eq.3.4, où ϵ : la constante diélectrique, et n : l'indice de réfraction.

$$R(\epsilon) = (\epsilon - 1)/(\epsilon + 2) \quad (3.2)$$

$$R(n^2) = (n^2 - 1)/(n^2 + 2) \quad (3.3)$$

$$R(\epsilon) - R(n^2) = (\epsilon - 1)/(\epsilon + 2) - (n^2 - 1)/(n^2 + 2) \quad (3.4)$$

Cette transition est décalée vers les énergies basses lorsque les molécules gazeuses sont solvatées et il doit apparaître une dépendance linéaire de la fonction

de l'indice de réfraction des solvants (Eq.3.5) où ν : énergie de transition $S_0 \rightarrow S_2$ (cm^{-1}), et k : constante pour une transition polyène donnée (cm^{-1}) [47].

$$\nu(\text{solvent}) = \nu(\text{gas}) - k(R(n^2)) \quad (3.5)$$

L'utilisation des paramètres de solubilité de Hansen (HSP) fournit une explication de la solubilité variable observée dans cette étude. Ces paramètres indiquent que l'énergie totale de vaporisation d'un liquide se compose de plusieurs parties individuelles. Sur la base de cette théorie, il existe trois principaux types d'interactions dans les matériaux organiques communs [48]: (1) les interactions de dispersion/ δ_D , (2) les interactions dipôle permanent-dipôle permanent/ δ_P , et (3) les interactions de liaison hydrogène/ δ_H .

4.1.2 Discussion

Le système de doubles liaisons conjuguées qui constituent le chromophore absorbant la lumière dans la structure de la bixine, entraîne la bande d'absorption forte à 400 nm (Figure 3.8). Cette transition est produite par le dipôle électronique autorisé $S_0(1^1A_g^-) \rightarrow S_2(1^1B_u^+)$, et est orientée le long de l'axe de la molécule. Il y a trois pics typiques dans la bande d'absorption de la bixine dans des solvants aprotiques, résultant des niveaux de vibration ($\nu_0, \nu_1, \nu_2, \nu_3$, etc.) associés aux états électroniques initiaux et finaux [34].

Dans les solvants polaires aprotiques, les spectres d'absorption de la bixine ont leur intensité maximale (λ_{max}) dans la position 0-1 de la bande. Ces valeurs maximales du spectre d'absorption dans le diméthyle sulfoxyde, l'acétone, le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle, le chloroforme, et le carbonate de diméthyle correspondent à des énergies de 2,627; 2,719; 2,660; 2,724; 2,643; et 2,724 eV respectivement. On observe deux groupes de solvants: (1) les solvants oxygénés tels que le diméthyle sulfoxyde, l'acétone, l'acétate d'éthyle, et le carbonate de diméthyle; (2) les solvants halogénés tels que le dichlorométhane et le chloroforme. Dans les solvants oxygénés, les spectres UV-visible présentent une allure comparable entre 450-550 nm. Dans les solvants halogénés, un décalage des spectres UV-visible est remarquable.

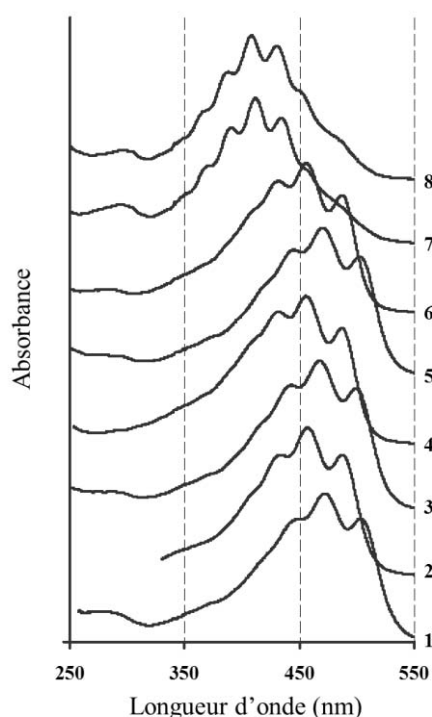


Figure 3.8: Spectres UV-visible de la bixine dans du diméthyle sulfoxyde (1), l'acétone (2), du dichlorométhane (3), l'acétate d'éthyle (4), du chloroforme (5), du carbonate de diméthyle (6), le cyclohexane (7) et l'hexane (8)

La présence de petits pics supplémentaires dans les solvants non polaires aprotiques peut être due à la formation d'agrégats liés au manque de solubilité de la bixine dans de l'hexane et le cyclohexane [49]. Lorsque la structure de vibration n'a pas été apparente, un espacement similaire a été supposé pour chaque progression vibratoire. Les résultats de déconvolution présentés dans la Figure 3.9 indiquent que le λ_{\max} de la bixine dans l'hexane et le cyclohexane peut être associée à une position de la bande $\nu_0-\nu_3$.

L'autre pic est observé entre 250 et 330 nm, ce qui est attribué à la transition $1^1Ag^- \rightarrow 2^1Bu^+$. Dans *all-trans*-caroténoïdes, cela donne lieu à aucun moment dipolaire net, et donc il n'existe pas de bande d'absorption. Cependant, la présence d'une ou plusieurs doubles liaisons *-cis* peut conduire à un moment dipolaire de cette transition, et l'apparition d'un pic que l'on appelle *-cis* dans le spectre de ces *cis*-caroténoïdes. L'énergie et l'intensité de ce pic dépendent de la position et du nombre de liaisons *-cis* [35,50,51]. Dans le diméthyle sulfoxyde, le

dichlorométhane, l'acétate d'éthyle, le chloroforme, le carbonate de diméthyle, le cyclohexane et l'hexane, le pic *-cis* de la bixine est apparu à 285 nm, 287 nm, 273 nm, 293 nm, 280 nm, 291 et 293 nm, respectivement. Aucun pic *cis* n'a été observé pour la bixine dans l'acétone, à cause du solvant coupé à 330 nm.

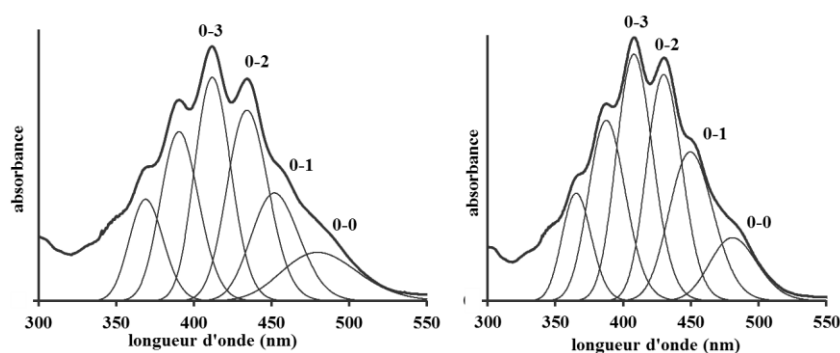


Figure 3.9: Déconvolution de la bande de l'énergie de transition de la bixine dans le cyclohexane (à gauche) et d'hexane (à droite)

Une comparaison des spectres UV-visible de la bixine obtenue dans ces solvants a révélé une dépendance prononcée du solvant, une caractéristique typique des spectres d'absorption électronique de composés polyéniques. L'énergie de transition $S_0 \rightarrow S_2$ de la bixine était la plus faible dans le diméthyle sulfoxyde et la plus élevée dans l'hexane. L'hexane, qui a $R(n^2)-R(\epsilon)$, les valeurs δ_p et δ_H de 0,0 ne peut pas interagir avec la molécule de la bixine par les interactions dipôle-dipôle ou liaison hydrogène dans le sol ou l'état excité, d'où le déplacement hypsochrome dans le spectre de la bixine dans ce solvant (Tableau 3.6).

Tableau 3.6: Les constantes physiques des solvants et paramètres des spectres d'absorption

Solvant	Model de la cavité d'Onsager ^a			Paramètres de Hansen ^b			Energie de transition $S_0 \rightarrow S_2$	
	$R(n^2)$	$R(\epsilon)$	$R(\epsilon) - R(n^2)$	δ_D	δ_P	δ_H	λ (nm)	ν (10^3 cm^{-1})
Diméthyle sulfoxyde	0,284	0,938	0,654	18,4	16,4	10,2	473	21,14
Acétone	0,220	0,872	0,652	15,5	10,4	7,0	457	21,88
Dichlorométhane	0,255	0,728	0,473	17,0	7,3	7,1	467	21,41
Acétate d'éthyle	0,227	0,626	0,399	15,8	5,3	7,2	456	24,21
Chloroforme	0,267	0,565	0,298	17,8	3,1	5,7	470	21,28
Carbonate de diméthyle	0,226	0,412	0,186	15,5	3,9	9,7	456	21,93
Cyclohexane	0,256	0,254	0,002	16,8	0,0	0,2	417	24,33
Hexane	0,229	0,229	0,000	14,9	0,0	0,0	408	24,51

a: Valeur obtenue à partir Ref. [52].

b: Valeur obtenu à partir de programme d'application de notes HSPiP.

La Figure 3.10 montre le comportement différent de la bixine dans deux familles de solvants. Dans l'ensemble, dans des solvants aprotiques polaires, la bixine a l'énergie de transition $S_0 \rightarrow S_2$ beaucoup plus faible que dans les solvants non polaires aprotiques. La structure de la bixine, avec 25 atomes de carbone et les groupes terminaux carboxyliques de l'acide et carboxyesters de l'ester méthylique, est plus polaire que celle des caroténoïdes habituellement trouvés dans les aliments (chaînes avec 40 atomes de carbone), et cette molécule a une plus grande affinité pour les solvants moyennement polaires [23,53].

La Figure 3.10a illustre la relation linéaire forte entre l'énergie de transition $S_0 \rightarrow S_2$ et la fonction de l'indice de réfraction du solvant obtenu dans les solvants polaires aprotiques. Une augmentation de la valeur de l'indice de réfraction des solvants conduit au déplacement bathochrome des pics d'absorption UV-visible. Nous pouvons prédire, à partir de l'équation (3.5), que l'énergie de transition $S_0 \rightarrow S_2$ de la bixine dans la phase gazeuse est $\sim 24934 \text{ cm}^{-1}$, et que la constante d'une transition polyénique donnée de la bixine est $\sim 13543 \text{ cm}^{-1}$.

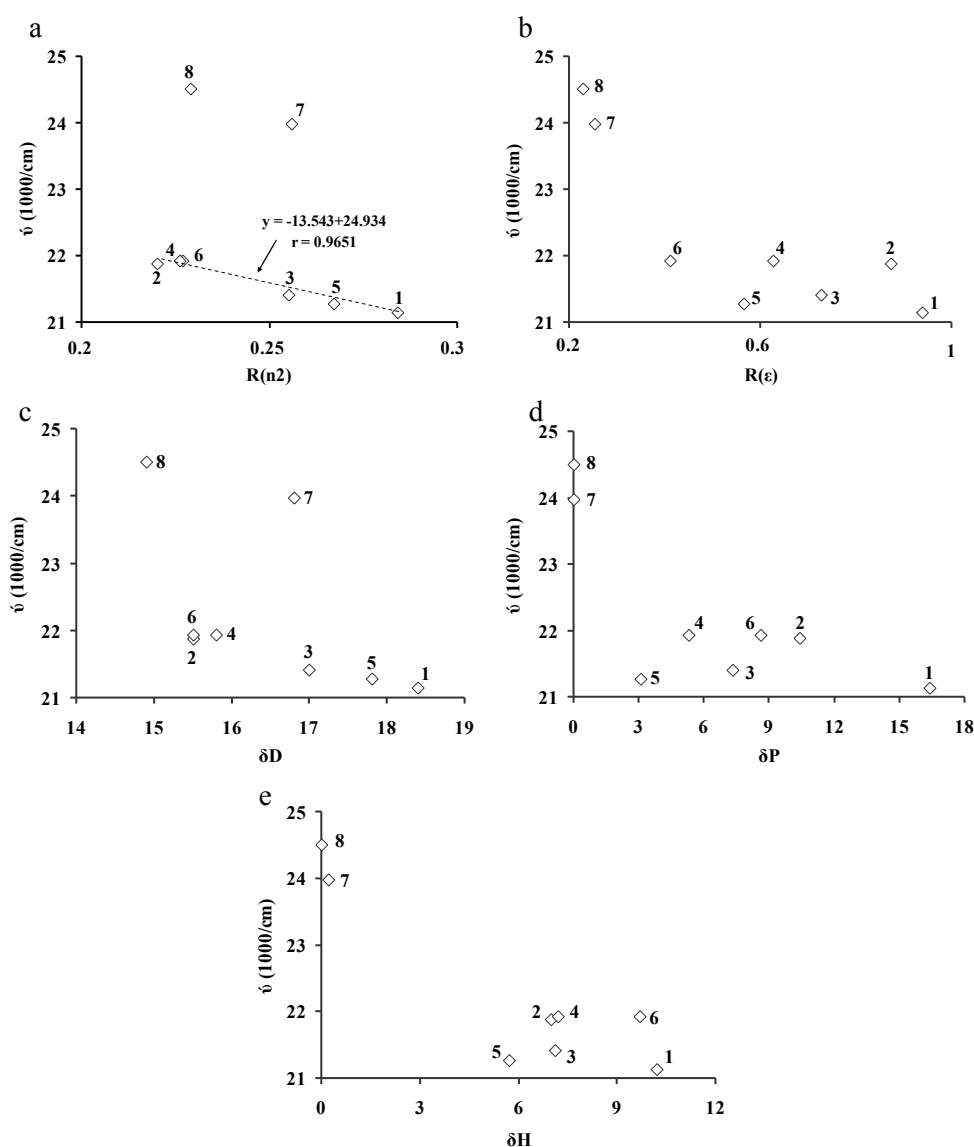


Figure 3.10: Energies de transition de la bixine en fonction des constantes physiques du solvant: diméthyle sulfoxyde (1), l'acétone (2), du dichlorométhane (3), l'acétate d'éthyle (4), du chloroforme (5), du carbonate de diméthyle (6), le cyclohexane (7), hexane (8)

L'utilisation de la théorie de Hansen contribuerait à notre compréhension de la solubilité variable de la bixine. L'augmentation des valeurs δ_D est associée à un déplacement bathochrome des pics d'absorption UV-visible (Figure 3.10c). Ceci suggère que l'augmentation des interactions de dispersion diminue l'énergie de transition $S_0 \rightarrow S_2$ du chromophore polyène. Ces observations spectrales mettent en évidence l'effet de l'environnement de micro-solvant sur le comportement spectroscopique du chromophore de la bixine.

Cependant, l'énergie de transition $S_0 \rightarrow S_2$ de la bixine se révèle être moins dépendante de la fonction de la constante diélectrique du solvant, les interactions dipôle permanent-dipôle permanent, et des interactions de liaison hydrogène. Les énergies de transition $S_0 \rightarrow S_2$ de la bixine sont situées dans quatre régions de longueurs d'onde différentes (Figure 3.10b, 3.10d et 3.10e): (1) le diméthyle sulfoxyde, le dichlorométhane et le chloroforme; (2) l'acétone, l'acétate d'éthyle et le carbonate de diméthyle; (3) le cyclohexane; (4) l'hexane. Compte tenu des différences des valeurs de δ_D entre le diméthyle sulfoxyde et le carbonate de diméthyle, et la forte contribution des atomes de Cl aux forces de dispersion [54,55], la bixine peut avoir les énergies de transition $S_0 \rightarrow S_2$ les plus basses dans des solvants à base de soufre ou de chlore que dans les solvants équivalents à base de carbone.

La longue chaîne conjuguée de la bixine peut être responsable de la prépondérance des interactions des forces de dispersion. À condition que la liaison hydrogène et les interactions dipôle permanent-dipôle permanent puissent exister entre le solvant et les fonctions de l'acide et l'ester de la bixine, l'énergie de transition $S_0 \rightarrow S_2$ de la bixine a été trouvée plus indépendante de ces paramètres.

L'indice de réfraction du solvant et la constante diélectrique sont souvent prévus à partir des théories idéalisées, en tant que mesure quantitative de la polarité du solvant. Cependant, cette approche est souvent insuffisante parce que ces théories considèrent les solvants comme un continuum isotrope non-structuré, plutôt que comme étant composés de molécules de solvant individuelles, chacune impliquée dans les interactions solvant-solvant. Par conséquent, ces théories ne prennent pas en compte des interactions spécifiques soluté-solvant, telles que la dispersion, dipôle permanent, et les interactions de liaison hydrogène, qui jouent souvent un rôle dominant [48,56].

4.2 Effets du solvant sur les coefficients d'absorption de la bixine

4.2.1 Théorie et calcul

Dans les solutions de faible concentration, la bixine dissout presque complètement les monomères. Par conséquent, les spectres d'absorption sont déterminés par la contribution de l'absorption des molécules de la bixine et

l'interaction bixine-solvant. Les interactions bixine-bixine (soluté-soluté) sont négligeables en raison de la grande distance moyenne entre les molécules de la bixine. Les spectres d'absorption obéissent à la loi de Beer-Lambert, à savoir qu'il existe une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration d'une espèce d'absorption (Eq.3.6), où A: absorbance, k: le coefficient d'absorption ($\text{lg}^{-1}\text{cm}^{-1}$), l: longueur du trajet optique (cm), et c: concentration (gl^{-1}) [42].

$$A = k.c.l \quad (3.6)$$

4.2.2 Discussion

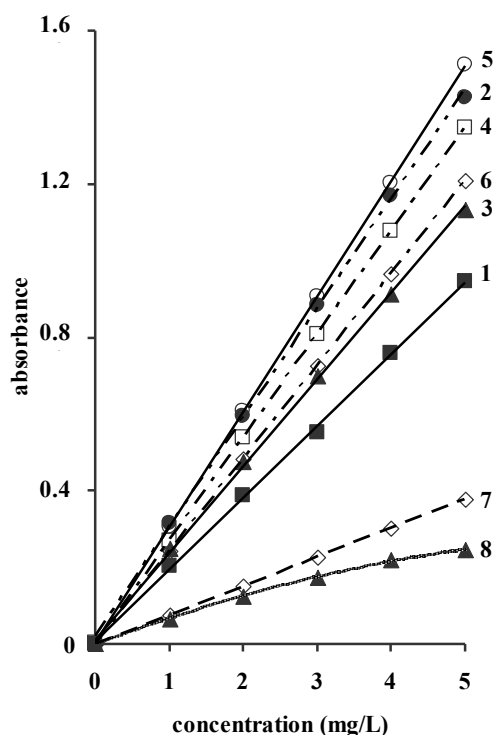


Figure 3.11: La relation entre l'absorbance à la longueur d'onde maxima et la concentration de la bixine dans le diméthyle sulfoxyde (1), l'acétone (2), le dichlorométhane (3), l'acétate d'éthyle (4), le chloroforme (5), le carbonate de diméthyle (6), le cyclohexane (7) et l'hexane (8)

L'absorbance à λ_{max} de la bixine augmente linéairement avec l'augmentation de la concentration dans le diméthyle sulfoxyde, l'acétone, le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle, le chloroforme, le carbonate de diméthyle et le cyclohexane,

mais pas dans l'hexane, dans lequel elle augmente de manière non linéaire (Figure 3.11). Cela peut être dû à la faible solubilité de la bixine dans l'hexane, comme observé expérimentalement. Les premières études par Zang *et al.* [57] ont montré la faible solubilité de la zéaxanthine dans l'hexane, a causé l'augmentation de l'absorbance non linéaire avec la concentration. Ceci est en bon accord avec les résultats de Silva *et al.* [53] et Chisté *et al.* [23] qui ont rapporté que la bixine montre plus d'affinité pour les solvants polaires.

Le Tableau 3.7 présente les paramètres pour l'évaluation de la validité du standard. Ce résultat est cohérent avec ceux de Khachik *et al.* [58] qui ont déclaré que le coefficient de corrélation doit être supérieur à 0,99, l'interception doit être très proche de zéro, et l'écart type relatif de la régression (erreur standard de l'estimation divisée par la concentration moyenne des standards multiplié par 100) doit être inférieur à 5%. Sur la base de l'équation 3.6, la pente donnée dans le Tableau 3.7, peut être considérée comme une estimation raisonnable de la valeur du coefficient d'absorption de la bixine.

Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles publiées antérieurement qui ont rapporté que la bixine a un coefficient d'absorption de 2826 ($282,6 \text{ lg}^{-1}\text{cm}^{-1}$) à 467 nm dans le dichlorométhane et 3230 ($323,0 \text{ lg}^{-1}\text{cm}^{-1}$) à 470 nm dans le chloroforme [59]. Les valeurs du coefficient d'absorption de la bixine dans le diméthyle sulfoxyde, l'acétone, le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle, le chloroforme, le carbonate de diméthyle, le cyclohexane et l'hexane correspondent à 7,314; 11,263; 8,942; 10,623; 11,871; 9, 541; $2,982 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ respectivement. Si la présence éventuelle d'une quantité résiduelle de solvant d'extraction peut être envisagée, cette différence semble provenir d'une autre source d'approvisionnement en colorant, en modifiant la composition d'isomères. Ces valeurs peuvent être utilisées comme référence pour la comparaison des valeurs de coefficient d'absorption pour la bixine dans les différents solvants.

Tableau 3.7: Paramètres d'évaluation de standard

Solvent	Slope x 10 ³	Intercept	Correlation coefficient
Diméthyle sulfoxyde	185,40	0,0020	0,9994
Acétone	285,49	0,0183	0,9992
Dichlorométhane	226,66	0,0109	0,9989
Acétate d'éthyle	269,26	0,0012	1,0000
Chloroforme	300,91	0,0034	1,0000
Carbonate de diméthyle	241,84	0,0743	0,9958
Cyclohexane	75,59	0,0013	0,9989

5 Conclusion

L'ASE peut être une méthode d'extraction efficace pour la bixine. La différence en pourcentage obtenue à partir de l'acétone montre des effets significatifs sur les rendements d'extraction de la bixine par ASE. L'acétone est un bon solvant d'extraction pour la bixine car il brise les parois des cellules et est miscible avec la bixine. L'acétone montre également la meilleure résolution pour l'analyse des extraits de rocou par spectrophotométrie UV-visible. Cependant, l'utilisation de 100% d'acétone diminue les rendements d'extraction de la bixine. Par conséquent, des mélanges cyclohexane:acétone sont bénéfiques pour obtenir une gamme de polarité afin d'obtenir le solvant optimal pour l'extraction de la bixine. Dans cette étude, un rendement optimum d'extraction de la bixine est obtenu en utilisant un mélange cyclohexane:acétone (60:40 v/v). Après purification par la chromatographie flash, nous avons obtenu la bixine avec un degré de pureté de 99,86%, composé de 88,11% de *cis*-bixine et 11,75% di-*cis*-bixine.

A des concentrations similaires, la bixine purifiée a une densité optique très variable dans les différents solvants. Dans les solvants polaires aprotiques, la bixine a une énergie de transition $S_0 \rightarrow S_2$ beaucoup plus faible que dans les solvants non polaires aprotiques. La bixine a un coefficient d'absorption plus grand dans les solvants polaires aprotiques que dans les solvants non polaires aprotiques. D'après le modèle de la cavité d'Onsager et la théorie de Hansen, les effets des solvants dépendent principalement de l'indice de réfraction du solvant et de l'interaction de dispersion du couple bixine-solvant. Cette information peut

être exploitée pour identifier les solvants les plus appropriés susceptibles d'être utilisés en application dans les CSSC. Etant donné que le carbonate de diméthyle a une valeur d'énergie de transition $S_0 \rightarrow S_2$ et un coefficient d'absorption quasi similaires avec l'acétone, il sera utilisé dans nos travaux futurs en tant que solvant vert avec des avantages sur la préservation de la santé.

Références

1. Giuliano, G., Rosati, C., Bramley, P.M., To Dye or Not to Dye: Biochemistry of Annatto Unveiled, Trends in Biotechnology 21 (2003), 513–516.
2. Montenegro, M.A., Rios, A. de O., Mercadante, A.Z., Nazareno, M.A., Borsarelli, C.D., 2004. Model Studies on the Photosensitized Isomerization of Bixin, Journal of Agriculture and Food Chemistry (2004). 52, 367–373.
3. Najar, S.V., Bobbio, F.O., Bobbio, P.A., 1988. Effects of light, air, anti-oxidants and pro-oxidants on annatto extracts (*Bixa orellana*). Food Chem. 29, 283–289.
4. Das, D., Dyeing of Wool and Silk with *Bixa orellana*, Indian Journal and Fibre Textile Research 32 (2007), 366–372.
5. Barcelos, G.R.M., Grotto, D., Serpeloni, J.M., Aissa, A.F., Antunes, L.M.G., Knasmüller, S., Barbosa, F., Bixin and Norbixin Protect Against DNA-Damage and Alterations of Redox Status Induced by Methylmercury Exposure in Vivo. Environmental and Molecular Mutagenesis 53 (2012), 535–541.
6. Dos Santos, G.C., Mendonça, L.M., Antonucci, G.A., dos Santos, A.C., Antunes, L.M.G., Bianchi, M. de L.P., Protective Effect of Bixin on Cisplatin-Induced Genotoxicity in PC12 Cells. Food and Chemical Toxicology 50 (2012), 335–340.
7. Cardarelli, C.R., Benassi, M. de T., Mercadante, A.Z., Characterization of Different Annatto Extracts Based on Antioxidant and Colour Properties. LWT - Food Science and Technology 41 (2008), 1689–1693.
8. Yusa Marco, D.J., Domenech Carbo, M.T., Vaccarella, I.L., Batista Dos Santos, A.F., Vicente Palomino, S., Fuster López, L., Characterization of Colouring Compounds in Annatto (*Bixa orellana* L.) Used in Historic Textiles by Means of UV-Vis Spectrophotometry and FTIR Spectroscopy., in: Arché. Presented at the Arché, Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la UPV, 2008, pp. 153–158.
9. Gómez-Ortíz, N.M., Vázquez-Maldonado, I.A., Pérez-Espadas, A.R., Mena-Rejón, G.J., Azamar-Barrios, J.A., Oskam, G., Dye-sensitized Solar Cells with Natural Dyes Extracted from Achiote Seeds, Solar Energy Materials and Solar Cells 94 (2010), 40–44.
10. Hiendro, A., Hadari, F., Wahyuni, N., Rahmalia, W., Enhanced Performance of Bixin-Sensitized TiO₂ Solar Cells with Activated Kaolinite, International Journal of Engineering Research and Innovation 4 (2012), 40–44.
11. Olson, M., Allen, N.D., Natural Photodynamic Agents and Their Use. EP2214495 A4, 2012.

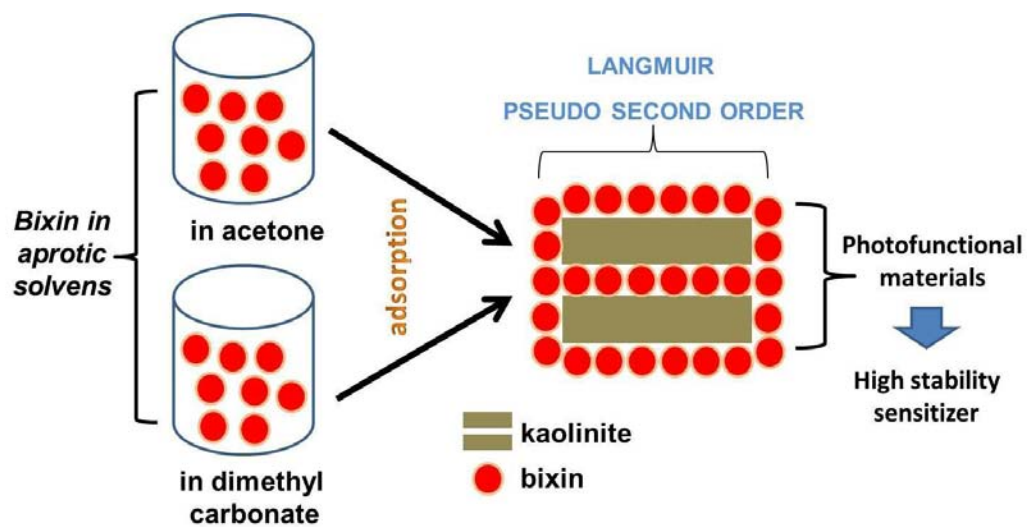
12. Venugopalan, A., Giridhar, P., Ravishankar, G.A., Food, Ethanobotanical and Diversified Applications of *Bixa orellana* L.: A Scope for Its Improvement Through Biotechnological Mediation, Indian Journal of Fundamental and Applied Life Science 1 (2011), 9-31.
13. Anderson, S.G., Nair, M.G., Chandra, A., Morrison, E., Supercritical Fluid Carbon Dioxide Extraction of Annatto Seeds and Quantification of Trans-Bixin by High Pressure Liquid Chromatography, Phytochemical Analysis 8 (1997), 247–249.
14. Koul, V., Koul, S., Tikoo, C., Process Optimization for Extraction and Purification of Bixin from Annatto, Indian Journal of Chemical Technology 10 (2003), 545–547.
15. Nobre, B.P., Mendes, R.L., Queiroz, E.M., Pessoa, F.L.P., Coelho, J.P., Palavra, A.F., Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Pigments from *Bixa orellana* Seeds (Experiments and Modeling), Brazilian Journal of Chemical Engineering 23 (2006), 251–258.
16. Chowdhury, A.I., Molla, M.A.I., Sarker, M., Rana, A.A., Ray, S.K., Nur, H.P., Karim, M.M., Preparation of Edible Grade Dye and Pigments from Natural Sources *Bixa orellanae* Linn, International Journal of Basic and Applied Science 10 (2010), 7–15.
17. Vasu, S., Palaniyappan, V., Kothandam, H.P., Badami, S., Microwave Facilitated Extraction of Bixin from *Bixa orellana* and Its In-Vitro Antioxidant Activity, Pharmacist's Letter 2 (2010), 479–485.
18. Van Chuyen, H., Hoi, N.T.N., Eun, J.B., Improvement of Bixin Extraction Yield and Extraction Quality from Annatto Seed by Modification and Combination of Different Extraction Methods. International Journal of Food Science and Technology 47 (2012), 1333–1338.
19. Albuquerque, C.L.C., Meireles, M.A.A., Defatting of Annatto Seeds Using Supercritical Carbon Dioxide as a Pretreatment for the Production of Bixin: Experimental, Modeling and Economic Evaluation of the Process, The Journal of Supercritical Fluids 66 (2012), 86–95.
20. Rodrigues, L.M., Alcázar-Alay, S.C., Gomes, M.T.M.S., Meireles, M.A.A., Pressurized Liquid Extraction (PLE) of Bixin from Defatted Annatto Seeds. III Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids Cartagena de Indias (Colombia), 2013, 1–6.
21. Rodrigues, L.M., Alcázar-Alay, S.C., Petenate, A.J., Meireles, M.A.A., Bixin Extraction from Defatted Annatto Eeds. Comptes Rendus Chimie 17 (2014), 268–283.
22. Yolmeh, M., Habibi Najafi, M.B., Farhoosh, R., Optimisation of Ultrasound-Assisted Extraction of Natural Pigment from Annatto Seeds by Response Surface Methodology (RSM). Food Chemistry 155 (2014), 319–324.
23. Chisté, R.C., Yamashita, F., Gozzo, F.C., Mercadante, A.Z., Simultaneous Extraction and Analysis by High Performance Liquid Chromatography Coupled to Diode Array and Mass Spectrometric Detectors of Bixin and Phenolic Compounds from Annatto Seeds, Journal of Chromatography A 1218 (2011), 57–63.
24. FAO-WHO. Compendium of food additive specifications. FAO JECFA Monograph: Rome; 2006.

25. Hunter, T.G., Mixed Solvent Extraction. Batch-Extraction Stoichiometric Computations, *Industrial & Engineering Chemistry* 34 (1942), 963-970.
26. Fine, F., Vian, M.A., Tixier, A.S.F., Carre, P., Pages, X., Chematn F., Les Agro-Solvants pour l'Extraction des Huiles Végétales Issues de Graines Oléagineuses, *Oilseeds & Fats Crops and Lipids* 20 (2013), 1-6.
27. Wan, P. J., Wakelyn, P.J., *Technology and Solvents for Extracting Oilseeds and Nonpetroleum Oils*, AOCS Press, 1997.
28. Picazo, A., Rochera, C., Vicente, E., Miracle, M.R., Camacho, A., Spectrophotometric Methods for Determination of Photosynthetic Pigments in Stratified Lakes: A Critical Analysis Based on Comparisons with HPLC determination,s in a Model Lake, *Limnetica* 32 (2013), 139-158.
29. Mantoura, R.F.C., Llewellyn, C.A., The Rapid Determination of Algal Chlorophyll and Carotenoid Pigments and Their Breakdown Products in Natural Waters by Reverse-Phase High Performance Liquid Chromatography, *Analytica Chimica Acta* 151 (1983), 297-314.
30. Dunn, J.L., Turnbull, J.D., Roobinson, S.A., Comparison of Solvent Regimes for the Extraction of Photosynthetic Pigments from Leaves of Higher Plants [Report], University of Wollongong, Australia, 2004.
31. Ruiz-Anchondo, T., Flores-Holguín, N., Glossman-Mitnik, D., Natural Carotenoids as Nanomaterial Precursors for Molecular Photovoltaics: a Computational DFT Study, *Molecules* 15 (2010), 4490–4510.
32. McKeown, G.G., Composition of Oil-Soluble Annatto Food Colours. II. Thermal Degradation of Bixin, *Journal-Association of Official Analytical Chemists* 46 (1963), 790-796.
33. Scotter, M.J., Wilson, L.A., Appleton, G.P., Castle, L., Analysis of Annatto (*Bixa orellana*) Food Coloring Formulations. 1. Determination of Coloring Components and Colored Thermal Degradation Products by High-Performance Liquid Chromatography with Photodiode Array Detection, *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 46 (1998), 1031–1038.
34. Scotter M., The Chemistry and Analysis of Annatto Food Colouring: a Review, *Food Additives and Contaminants* 26 (2009), 1123–1145.
35. Rios, A.D., Borsarelli, C.D., Mercadante, A.Z., Thermal Degradation Kinetics of Bixin in an Aqueous Model System, *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 53 (2005), 2307–2311.
36. Still, W.C., Kahn, M., Mitra, A., Rapid Chromatographic Technique for Preparative Separations with Moderate Resolution, *Journal of Organic Chemistry* 43 (1978), 2923-2925.
37. Shuhama, I.K., Aguiar, M.L., Oliveira, W.P., Freitas, L.A.P., Experimental Production of Annatto Powders in Spouted Bed Dryer, *Journal of Food Engineering* 59 (2003), 93–97.
38. Lorand, T., Molnar, P., Deli, J., Toth, G., FT-IR Study of Some Seco- and Apocarotenoids, *Journal of Biochemical and Biophysical Methods* 53 (2002), 251–258.
39. Tirimanna, A.S.I., Study of the Carotenoid Pigments of *Bixa orellana* L. Seeds by Thin Layer Chromatography, *Mikrochimica* 2 (1981), 11–16.
40. Mercadante, A.Z., Steck, A., Pfander, H., Isolation and Identification of New Apocarotenoids from Annatto (*Bixa orellana*) Seeds, *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 45 (1997), 1050–1054.

41. Scotter, M.J., Wilson, L.A., Appleton, G.P., Castle, L., Analysis of Annatto (*Bixa orellana*) Food Coloring Formulations. 2. Determination of Aromatic Hydrocarbon Thermal Degradation Products by Gas Chromatography, *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 48 (2000), 484–488.
42. Rodriguez-Amaya, D.B., A Guide to Carotenoid Analysis in Food, ILSI Press, Washington, 2002.
43. Rahmalia, W., Fabre, J.F., Mouloungui, Z., Effects of Cyclohexane/Acetone Ratio on Bixin Extraction Yield by Accelerated Solvent Extraction Method, *Procedia Chemistry* 14 (2015), 455–464.
44. Christensen, L.R., Goyette, M., Gallagher, L., Duncan, J., De Coster, B., *Journal of Physical Chemistry* 103 (1999), 2399–407.
45. Christensen, L.R., in: Frank, H.A., Young, A.J., Britton, G., Cogdell, R.J., (Eds.), *The Electronic States of Carotenoids*, Kluwer Academic Publisher, New York, 2004, 137–157.
46. Onsager, L., Electric Moments of Molecules in Liquids, *Journal of American Chemical Society* 58 (1936), 1486–1493.
47. Hudson, B.S., Kohler, B.E., Schulten, K., in: Lim, E.E.C., (Ed.), *Linear Polyene Electronic Structure and Potential Surfaces*, Academic Press, New York, 1982, 1–95.
48. Hansen, C.M., *Hansen Solubility Parameters*, second ed., Taylor and Francis Group, United States of America, 2007.
49. Enriquez, M.M., Fuciman, M., La Fountain, A.M., Wagner, N.L., Birge, R.R., Frank, H.A., The Intramolecular Charge Transfer State in Carbonyl-Containing Polyenes and Carotenoids, *Journal of Physical Chemistry B* 114 (2010), 12416–12426.
50. Zeichmeister, L., *Cis-Trans Isomeric Carotenoids Vitamin A and Aryl Polyenes*, Academic Press Inc. Publisher, Vienna, New York, 1962.
51. Koyama, Y., Fujii, R., in: Frank, H.A., Young, A.J., Britton, G., Cogdell, R.J., (Eds.), *Cistrans Carotenoids in Photosynthesis: Configurations, Excited State Properties and Physiological Functions*, Kluwer Academic Publisher, New York, 2004, 161–188.
52. Wei-Long, L., De-Min, W., Zhi-Ren, Z., Ai-Hua, L., Wei-Hun, S., Solvent Effects on the S₀→S₂ Absorption Spectra of β-Carotene, *Chinese Physics B* 19 (2010), 1–6.
53. Silva, G.F., Gamarra, F.M.C., Oliveira, A.L., Cabral, F.A., Extraction of Bixin from Annatto Seeds Using Supercritical Carbon Dioxide, *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 25 (2008), 419–426.
54. Van Krevelen, D.W., *Properties of Polymers*, Elsevier, Amsterdam, 1997.
55. Stefanis, E., Panayiotou, C., Prediction of Hansen Solubility Parameters with a New Group-Contribution Method, *International Journal of Thermophysics* 29 (2008), 568–585.
56. Oliveira, C.S., Branco, K.P., Babptista, M.S., Indig, G.L., Solvent and Concentration Effects on the Visiblz Spectra of Tri-Para-Dialkylamino-Substituted Triarylmethane Dyes in Liquid Solutions, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 58 (2002), 2971–2982.
57. Zang, L.Y., Sommerburg, D., Van-Kuijk, F.J.G.M., Absorbance Changes of Carotenoids in Different Solvents, *Free Radical Biology and Medicine* 23 (1997), 1086–1089.

58. Khachik, F., Beecher, G.R., Goli, M.B., Lusby, W.R., Separation and Quantitation of Carotenoids in Foods, *Methods in Enzymology* 213 (1992), 347–359.
59. Reith, J.F., Gielen, J.W., Properties of Bixin and Norbixin and the Composition of Annatto Extracts, *Journal of Food Science* 36 (1971), 861–864.

CHAPITRE IV



PREPARATION DE KAOLINITES ACTIVEES ET SES PROPRIETES D'ADSORPTION

1. Introduction

L'utilisation potentielle de la bixine comme photosensibilisateur dans la CSSC s'appuie sur la présence de doubles liaisons conjuguées dans sa structure. Elles peuvent absorber de l'énergie dans la région visible (400-500 nm). Cependant, ces doubles liaisons rendent la bixine instable à la lumière, à la température et à l'exposition à l'oxygène [1,2]. La faible stabilité à la chaleur et à la lumière de la bixine *in vitro* est problématique quand on essaie de construire des matériaux photo-fonctionnels à partir de la bixine.

Des efforts de recherche ont été consentis pour augmenter la stabilité de la bixine et la rendre apte à une plus large gamme d'applications et procédé à l'incorporation de molécules à la surface ou dans l'espace intercalaire de minéraux argileux. Kohno *et al.* [3] ont montré que les colorants de rocou/organo-montmorillonite étaient plus photostables que les colorants de rocou purs parce que la structure stratifiée de la montmorillonite protège les molécules de colorant contre l'oxygène extérieur. Rahmalia [4] a rapporté l'immobilisation de la bixine sur la kaolinite naturelle. Le produit résultant présente une cinétique de dégradation plus lente dans l'acétone par rapport à la bixine pure. En outre, les cellules solaires sensibilisées par la bixine immobilisée sur la kaolinite naturelle (*ball clay*) activée par un acide minéral [5] ont une efficacité de conversion d'énergie plus grande que les cellules solaire sensibilisées par la bixine pure [6].

Généralement, l'incorporation de divers composés organiques dans les argiles et les minéraux argileux provoque des modifications des propriétés de surface de ces minéraux, tels que leurs capacités d'adsorption, les charges de surface, leur grande surface spécifique, la densité de charge, les types de cations échangeables, les groupes hydroxyles sur le réseau intercalaire, les groupes silanol de défauts cristallins ou de surfaces cassées et les acides Lewis et Bronsted [7-9].

Dans ces travaux, nous utilisons la kaolinite pour augmenter la stabilité de la bixine dans l'objectif d'améliorer les performances de cellules solaires sensibilisées par la bixine (CSSB). La kaolinite est une argile minérale qui est relativement peu coûteuse. Elle est efficace en tant que matériau de support. Ce comportement est régi par l'étendue et la nature de la surface externe, l'espace

intercalaire, et la structure cristalline qui peuvent être modifiés par les techniques de traitement appropriées [10-12].

L'activation acide ou alcaline a été largement étudiée comme traitement chimique pour améliorer les caractéristiques de kaolinite naturelle en augmentant le rapport Si/Al et peut donc faciliter les interactions entre la kaolinite avec l'adsorbat [13-19]. En raison de la force de passivité de la kaolinite, l'activation acide ou alcaline a été également étudiée à partir de la métakaolinite. C'est une phase métastable obtenue par calcination de la kaolinite, et qui a été signalée comme plus réactive dans les traitements chimiques. Les métakaolinites sont obtenues par calcination de kaolinites à des températures comprises entre 550-950°C [13,20].

Dans les autres études, SiO₂ et Al₂O₃ ont été appliqués comme une barrière d'énergie du fait de leurs propriétés d'isolation [21,22], ce qui peut diminuer l'interaction entre les électrons photo-excités dans l'électrode semi-conductrice et les ions d'électrolyte [23]. En outre, une nanoargile synthétique a été utilisée pour solidifier un électrolyte liquide et induire une diffusion de la lumière, ce qui contribue à l'augmentation de l'absorption lumineuse globale, en particulier dans la région rouge [24-27]. Nguyen *et al.* [23] ont signalé que l'addition d'une quantité appropriée de SiO₂ dans le bain contenant une suspension de TiO₂ sur le dépôt électrolytique est essentielle pour obtenir une cristallinité supérieure, la densité de photocourant et le rendement photovoltaïque de l'électrode TiO₂/SiO₂ résultante, étant significativement supérieurs par rapport à l'électrode de TiO₂.

Ainsi, les objectifs de ces travaux sont l'activation de la kaolinite en utilisant des solutions de HCl, KOH, et NH₄OH concentrées afin d'obtenir les kaolinites modifiées avec les meilleures propriétés. Les paramètres étudiés sont les propriétés de kaolinites après traitement, les caractéristiques d'adsorption de la bixine sur la kaolinite; les transitions électroniques de la bixine avant et après adsorption; les interactions entre la kaolinite activée-bixine étudiées par la spectroscopie infrarouge. L'activation de la métakaolinite pour produire la métakaolinite desaluminée en utilisant la solution de NH₄OH a été évaluée. L'utilisation d'un processus d'activation sans chauffage pour une meilleure économie d'énergie pour la bixine a été réalisée.

L'identification du solvant approprié pour les applications de la bixine a également été faite. L'acétone et le carbonate de diméthyle sont utilisés en tant que solvants car la bixine est très soluble dans ces deux solvants aprotiques. Nous avons précédemment rapporté dans le Chapitre III que l'énergie de transition et le coefficient d'absorption de la bixine dans le carbonate de diméthyle sont presque similaires à ceux dans l'acétone. Le carbonate de diméthyle serait donc une alternative appropriée à des solvants organiques volatils, comme l'acétone. Le carbonate de diméthyle est un carbonate d'alkyle largement utilisé dans de nombreuses applications nouvelles en chimie verte. C'est un produit chimique industriel précieux en raison également de sa faible toxicité [28].

2. Activation à partir de la kaolinite naturelle

2.1 Caractérisations de kaolinite activées

Dans ces travaux, la kaolinite naturelle et les kaolinites activées par l'acide et l'alcalin sont caractérisées par DRX, IRTF, SEM-EDS et porosimétrie pour suivre les changements des structures cristallines, les groupes fonctionnels, les métaux, et également les porosités. Comme indiqué dans le Chapitre II, les produits finaux obtenus après l'activation sont appelés KA, KB1 et KB2 pour la kaolinite traitée avec HCl, KOH et NH₄OH, respectivement. L'échantillon non traité est dénommé KN. Nous allons donc utiliser ces expressions dans la suite de l'exposé.

Le diagramme de DRX de KN (Figure 4.1a) montre deux réflexions de diffraction intenses de valeurs 2θ de 12,3 et 24,9°, les réflexions moins intenses de valeur 2θ de 23,2 et 26,6°, la bosse à valeur 2θ de 19,8-21,5°, qui sont associées à la kaolinite. Les réflexions de diffraction d'orthoclase pourraient être trouvées à des valeurs 2θ de 15,4; 21,0; 25,7; 27,5 et 30,1°, tandis que les réflexions de diffraction de la muscovite pourraient être trouvées à une valeur 2θ de 18,0°. Après traitement avec du KOH, la largeur de la réflexion et de l'intensité de la kaolinite avec valeurs 2θ de 12,3; 24,9° et 37,7° a diminué (Figure 4.1b, 4.1d et 4.1f). Ceci est attribué au faible trouble structural qui a eu lieu en raison du traitement alcalin, ce qui affecte la diminution du caractère cristallin de l'argile

[29]. Il n'y a pas de différence entre le diffractogramme de KB2 et KN, et il a été montré que NH_4OH n'a pas été capable de rompre la structure de la kaolinite.

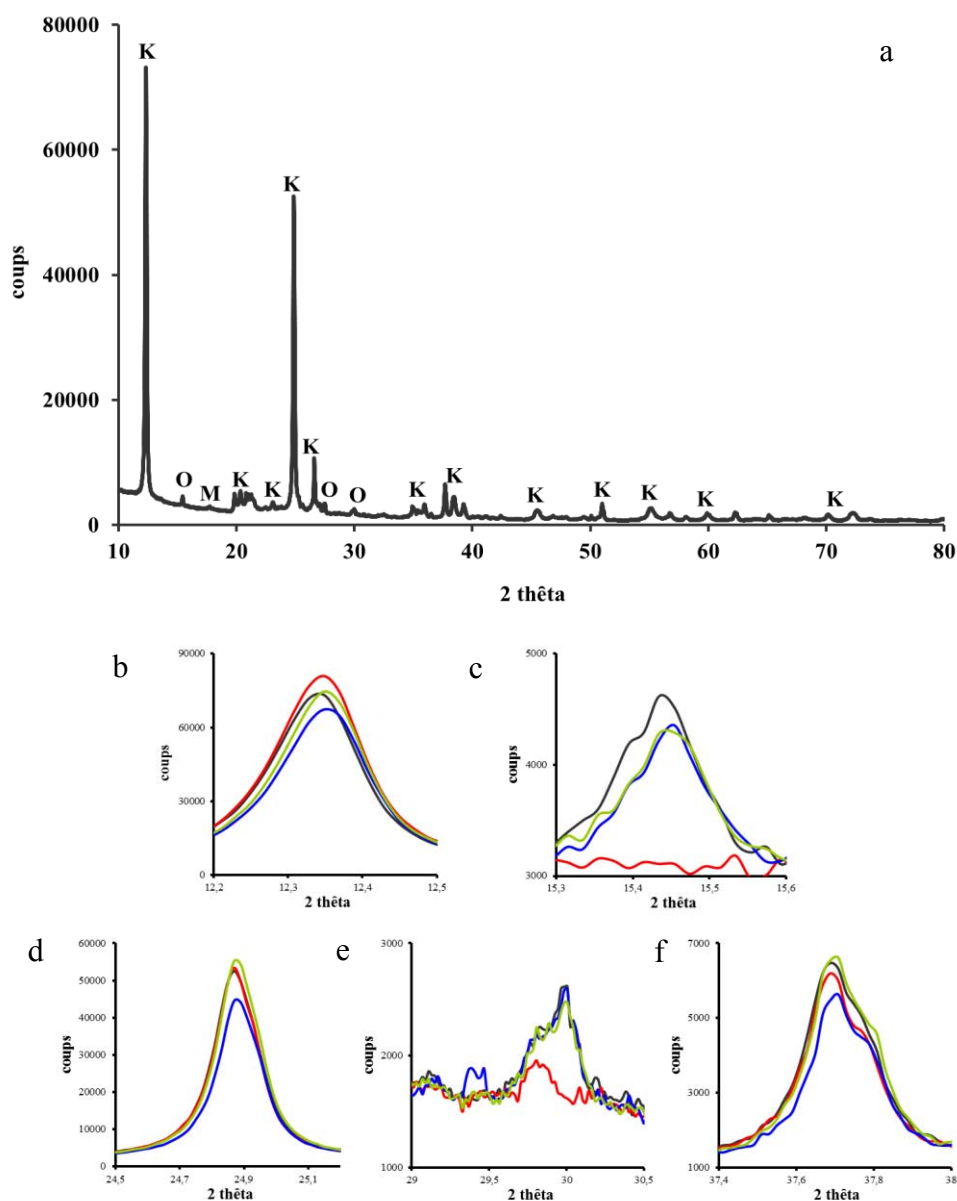


Figure 4.1: Les diagrammes de DRX de KN (noir), KA (rouge), KB1 (bleu), et KB2 (vert), K: kaolinite, M: muscovite, O: orthoclase

Le diffractogramme de KA n'a pas montré de variations significatives par rapport à celui de KN, mais les valeurs de 2θ de $15,4^\circ$ et $30,1^\circ$ ne sont pas observables (Figure 4.1c et 4.1e). Elle est accompagnée par une augmentation de la réflexion à une valeur 2θ de $12,3^\circ$ (Figure 4.1a). Il semble que la structure de la kaolinite manifeste une résistance à l'attaque acide relativement plus élevée que

l'orthoclase. La résistance des minéraux à l'attaque acide est fortement déterminée par la cristallinité des minéraux argileux, dans lesquels le niveau de la régularité du cristal va augmenter la résistance à l'attaque acide [30]. Il est également attribué à l'élimination des impuretés minérales dues à la lixiviation acide. L'augmentation de l'intensité du pic peut être liée à l'augmentation de la taille du cristallite et/ou la diminution de la tension moyenne du réseau [29,31].

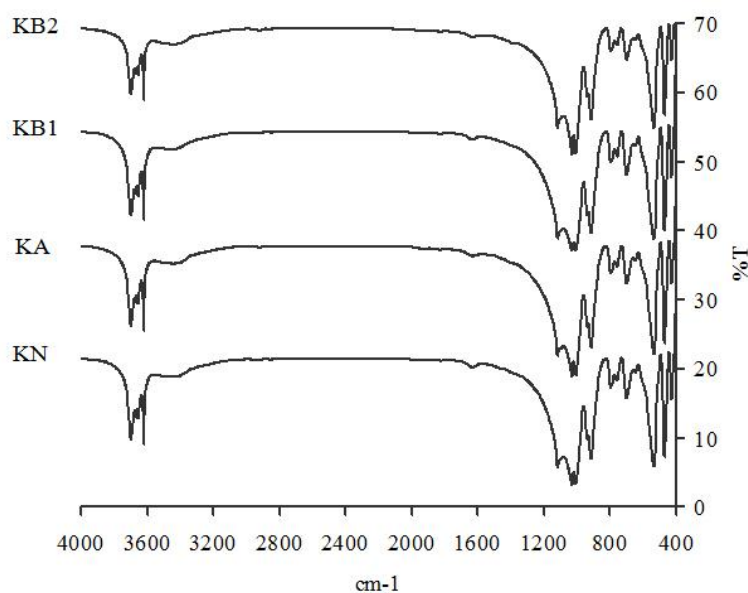
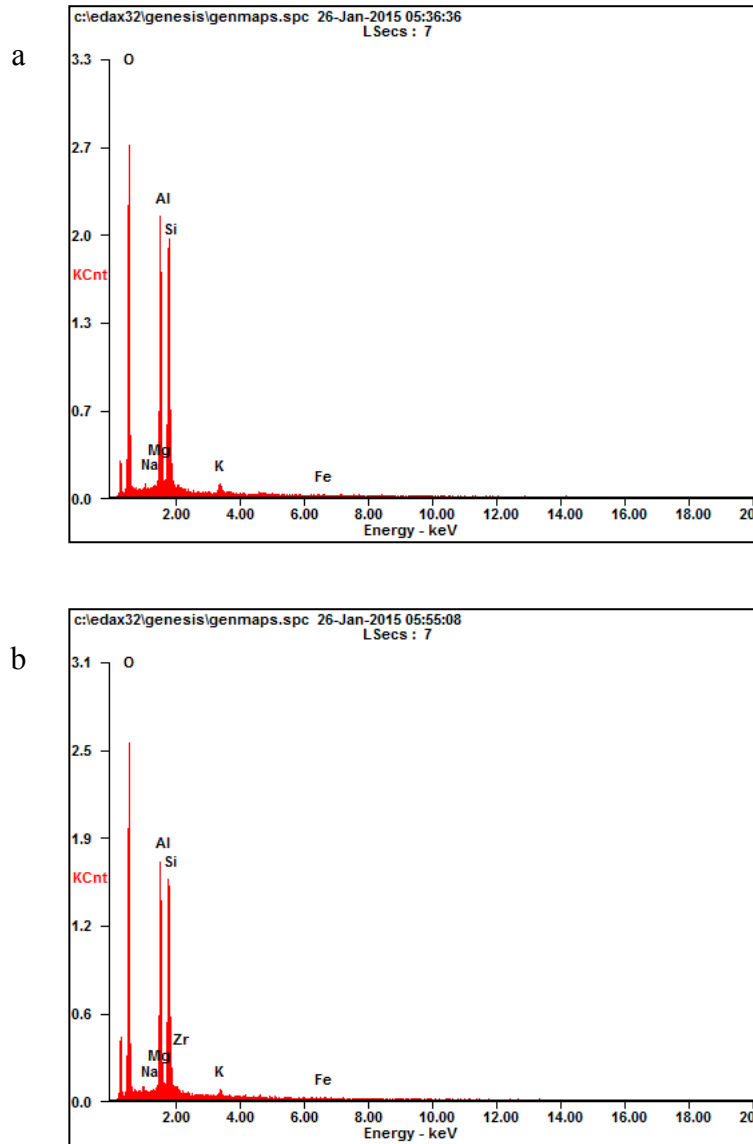


Figure 4.2: Les spectres IR de kaolinites

Les spectres IR du KN, KA, KB1 et KB2 (Figure 4 .2) montrent les bandes suivantes: à 3696, 3669, 3652 et 3619 cm^{-1} -OH élongation des groupes hydroxyle-surface interne, à 3443 cm^{-1} du -OH élongation de l'eau, à 1631 cm^{-1} la déformation -OH de l'eau, à 1114 cm^{-1} du Si-O élongation (mode longitudinal), à 1030 et 1006 cm^{-1} Si-O en plan élongation, à 937 cm^{-1} -OH déformation du groupe hydroxyle de surface interne, à 911 cm^{-1} Al-OH déformation, à 794 cm^{-1} de la vibration Si-O, à 755 et 696 cm^{-1} Si-O vibrations perpendiculaires, à 536 cm^{-1} Al-O-Si déformation, à 468 cm^{-1} la déformation Si-O-Si, et à 428 cm^{-1} Si-O déformation [32]. Les profils des spectres IR de KN KA, KB1 et KB2 n'ont pas montré des changements significatifs entre la kaolinite, avant et après le traitement. Ce qui semble indiquer qu'il n'y a pas de changements significatifs des structures dans les échantillons de kaolinites. Néanmoins, une bande d'absorption assez forte à des nombres d'ondes autour de 911 cm^{-1} pour deux échantillons est

observée sans pour autant que cela implique de changement dans la composition des atomes octaédriques de Al qui serait provoqué par le traitement de l'acide et l'alcali dans ces conditions expérimentales. S'il y a des changements de compositions chimiques, ils sont peu perceptibles par analyse spectroscopique par IRTF.



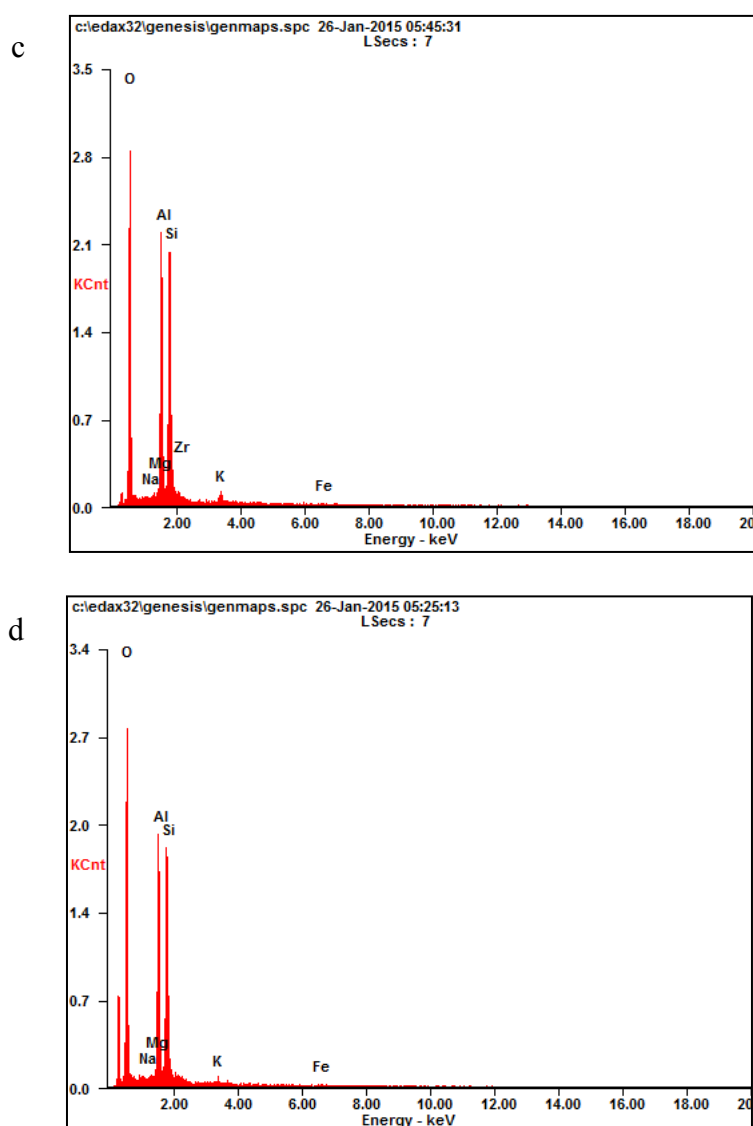


Figure 4.3: Spectres de KN (a), KA (b), KB1 (c) et KB2 (d) obtenues par l'analyse SEM-EDS

Pour confirmer ou infirmer les changements dans la composition des éléments de kaolinites après activation, l'analyse de SEM-EDS est effectuée. La Figure 4.3 et le Tableau 4.1 montrent les échantillons de kaolinites de forte teneur en silicium et en aluminium. L'oxygène est l'élément avec le pourcentage le plus élevé dans la kaolinite, avec Si et Al sous forme d'oxydes. Les compositions des autres éléments tels que Na, Mg, K et Fe dépendent du type de réactif utilisé dans le traitement. Après le traitement acide, nous observons que la composition de Si et Al a provoqué la diminution du rapport Si/Al. Le rapport Si/Al est devenu

légèrement inférieur à celui de la kaolinite naturelle. La diminution de la teneur en alumine dans la kaolinite traitée peut être attribuée à la lixiviation des ions Al^{3+} à partir de la feuille octaédrique due à l'hydrolyse en milieu acide. L'attaque basique de la kaolinite est sans effet sur la composition en Al et Si et sur le rapport Si/Al.

Tableau 4.1: Les données d'analyse d'EDS

Elément	wt. %			
	KN	KA	KB1	KB2
O	56,9	59,0	56,4	58,0
Na	0,42	0,37	0,33	0,45
Mg	0,15	0,06	0,37	0,26
Al	18,4	17,9	18,1	18,2
Si	23,1	21,3	22,7	22,5
Zr	-	0,47	0,80	-
K	0,79	0,55	0,93	0,38
Fe	0,22	0,34	0,33	0,22
Si/Al	1,26	1,19	1,25	1,23

Le résultat de l'analyse de porosimétrie est résumé dans le Tableau 4.2. La surface spécifique, le volume total des pores et le diamètre moyen des pores de la kaolinite non traitée sont $7,658 \text{ m}^2/\text{g}$, $3,62 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$ et $18,92 \text{ nm}$, respectivement. Ce qui indique que la kaolinite mère présente une faible porosité. Le volume total des pores et le diamètre moyen des pores sont augmentés après traitement par l'acide. Cette augmentation peut être provoquée par la dissolution des ions métalliques présents dans la kaolinite et la réorganisation de la structure cristalline à la suite de la réaction entre l'acide et le minéral argileux.

Dans les mêmes conditions, le traitement alcalin avec 5M de concentration à la température ambiante a été capable d'augmenter la surface spécifique, mais on observe une diminution du volume total des pores et du diamètre moyen. L'augmentation de la surface spécifique serait provoquée par la désagrégation/séparation des particules de la kaolinite [13]. Une diminution de la surface spécifique de KA pourrait être due à l'augmentation de la cristallinité comme indiqué dans les résultats de la DRX.

Tableau 4.2: Les données d'isotherme sorption par l'azote

Kaolinites		KN	KA	KB1	KB2
Poids de l'échantillon (g)		0,2118	0,2245	0,2414	0,2185
Pression de vapeur saturante (kPa)		99,222	99,224	98,771	98,777
Analyse BET	Volume de monocouche, V_m ($\text{cm}^3\text{STPg}^{-1}$)	1,76	1,67	1,88	1,87
	Constante de l'énergie, C (la première couche)	42,94	70,78	37,79	35,99
	Surface spécifique BET, a_s BET (m^2g^{-1})	7,65	7,28	8,16	8,15
	Volume total des pores, $p/p_o = 0.99$ ($10^{-2} \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$)	3,62	3,74	2,85	2,89
	Diamètre moyen des pores, d_p (nm)	18,92	20,58	13,98	14,17

2.2 Adsorption de la bixine sur la kaolinite

2.2.1 Transition électronique de la bixine

Le spectre d'absorption de suspensions concentrées de bixine dans l'acétone et le carbonate de diméthyle apparaît dans la région visible et donne une absorbance maximum à 457 et 456 nm, respectivement (Figure 4.4) associée à la position de la bande 0-1 de vibrations [33]. Après adsorption sur KA, les spectres de la bixine ont encore leur intensité maximale (λ_{max}) dans la position 0-1 de la bande. Cependant, après adsorption sur KN, KB1 et KB2, la longueur d'onde maximale EST décalée vers les longueurs d'onde plus courtes, associées à la position de la bande 0-2 pour KA, et 0-3 pour KB1 et KB2, suivie par une diminution de l'intensité.

Schoonheydt et Johnson [34] ont rapporté que les absorptions maxima des molécules de colorant adsorbées dans un solvant non polaire sur la surface minérale argileuse peuvent se déplacer vers les longueurs d'onde plus courtes parce que l'interaction solvant-molécule est plus forte dans l'état fondamental que dans l'état excité. Plus clairement, Yariv et Cross [35] ont suggéré qu'un décalage vers le bleu de la bande d'absorption du colorant adsorbé en raison des électrons n du colorant interagissent avec les orbitales hybridées des atomes d'oxygène de la

surface. Ce qui conduit à une stabilisation des orbitales- π et déstabilisation des orbitales- π^* .

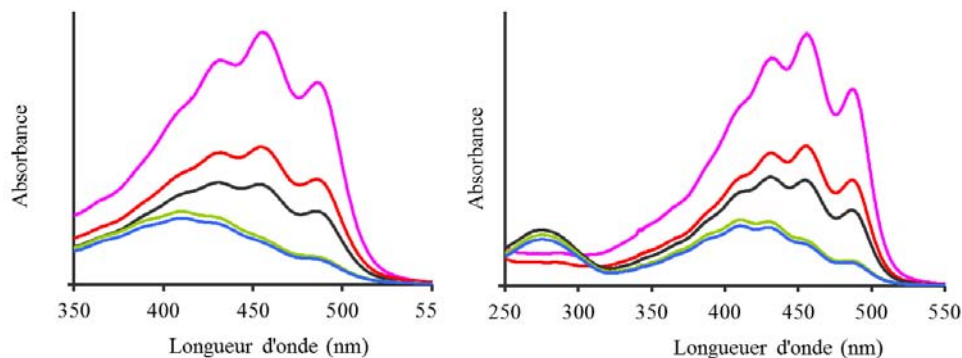


Figure 4.4: Les spectres d'absorption de la bixine dans l'acétone (à gauche) et dans le carbonate de diméthyle (à droite) avant adsorption (pink), et dans la suspension concentrée de la bixine après adsorption sur KN (noir), KA (rouge), KB1 (bleu), and KB2 (vert)

2.2.2 Effet du temps de contact

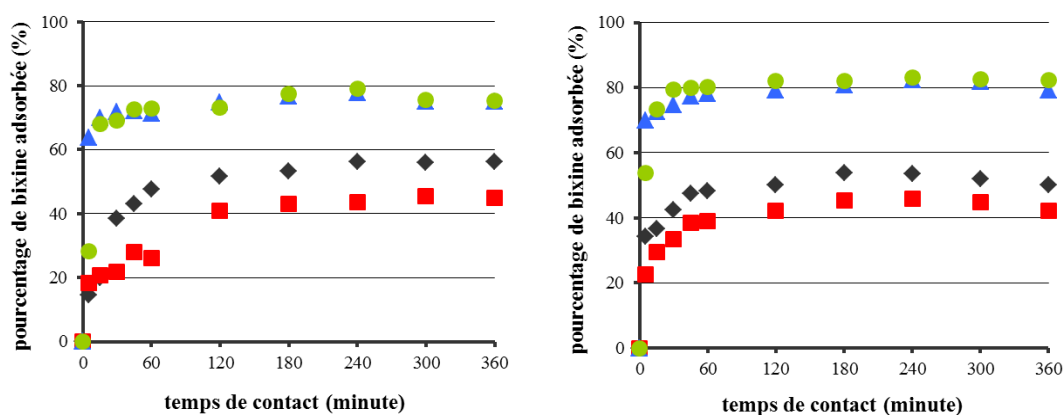


Figure 4.5: Effet du temps de contact sur l'adsorption de la bixine par KN (noir), KA (rouge), KB1 (bleu) et KB2 (vert) comme adsorbant

La Figure 4.5 montre l'effet du temps de contact sur la quantité de bixine adsorbée sur la kaolinite. Il est évident que toutes les kaolinites sont efficaces pour adsorber la bixine avec différents rendements. L'adsorption de la bixine a été rapide et forte dans les premières étapes de la durée de contact, entre 5 et 60 minutes. Pendant cette période, la tendance d'absorbant à l'adsorption est élevée et, par conséquent, la pente de la courbe d'adsorption est raide. Elle est suivie

d'une lente augmentation entre 120 et 360 minutes. Au cours de cette période, la pente de la courbe d'adsorption s'aplatit progressivement, et l'adsorption de la bixine diminue progressivement jusqu'à s'annuler. Cela se produit généralement à l'équilibre en raison de la saturation des sites d'adsorption.

Le caractère unique, lisse et continu des courbes suggère la couverture monocouche possible de la bixine sur la kaolinite. Le pourcentage de colorant adsorbé sur KB1 et KB2 est jugé le plus élevé, conformément à l'analyse de la surface spécifique de BET. Il indique que l'adsorption est susceptible de se produire sur la surface extérieure de la kaolinite. Pour atteindre l'équilibre de la bixine dans l'acétone, on a besoin de 180 minutes quand KN et KB2 sont adsorbants, et 240 minutes lorsque KA et KB1 sont adsorbants. Alors que pour atteindre l'équilibre de la bixine dans le carbonate de diméthyle, il a fallu 240 minutes quand KN, KB1, KB2 sont adsorbants, et 300 minutes lorsque KA est adsorbant. Dans l'ensemble, ce phénomène est influencé par les propriétés de surface de l'adsorbant et les constantes physiques et chimiques des solvants.

2.2.3 Effet de la concentration initiale de la bixine

L'effet de la concentration initiale de colorant sur l'équilibre d'adsorption a été étudié à différentes concentrations initiales de la bixine. La Figure 4.6 a révélé que la concentration de bixine initiale a un effet sur la quantité de la bixine à l'équilibre. Par les faibles concentrations initiale de bixine, la capacité d'adsorption de KN KA, KB1 et KB2 augmente lorsque la concentration initiale de la bixine augmente. On suppose qu'une augmentation de l'adsorption due à l'augmentation de la concentration initiale du colorant conduit à une augmentation du gradient de masse entre la solution et l'adsorbant, et donc agit comme une force motrice pour le transfert de molécules de colorant dans la solution en vrac à la surface des particules. Toutefois, aux concentrations initiales élevées de la bixine, la capacité d'adsorption de KN, KA, KB1 et KB2 diminue à mesure que la concentration initiale de la bixine croît. Cette diminution survient à la suite de la compétition soluté-solvant sur la surface dans les solutions concentrées [36].

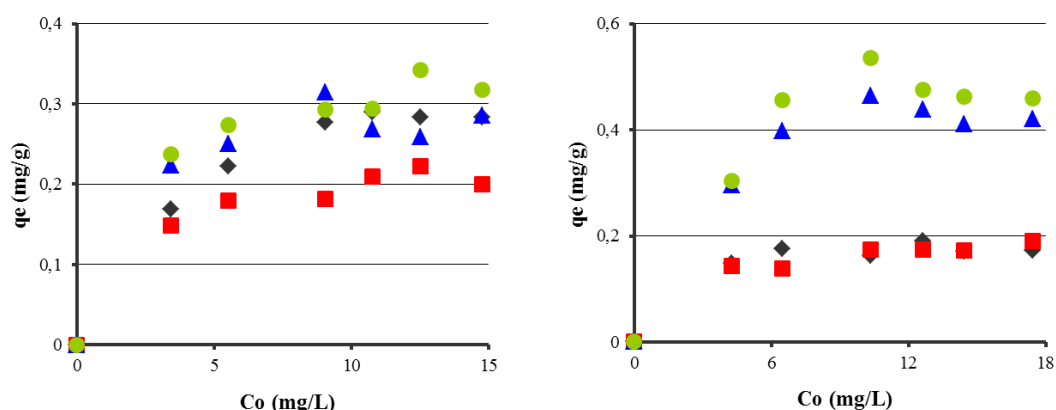


Figure 4.6: Effet de la concentration initiale de colorant sur l'adsorption de la bixine par KN (noir), KA (rouge), KB1 (bleu) et KB2 (vert), Co: concentration initiale de la solution de la bixine (mg/L)

2.2.4 Isothermes d'adsorption

Les propriétés d'adsorption et les paramètres d'équilibre, communément appelées isothermes d'adsorption, décrivent comment l'adsorbat interagit avec les adsorbants et la compréhension globale de la nature des interactions. Les isothermes aident à fournir des informations sur l'utilisation optimale des adsorbants. Ainsi, afin d'optimiser la conception d'un système d'adsorption, il est essentiel d'établir la corrélation la plus appropriée pour la courbe d'équilibre. Il y a plusieurs équations d'isothermes disponibles pour l'analyse des paramètres d'équilibre d'adsorption expérimentale.

Les types des isothermes les plus courants sont les modèles de Langmuir et de Freundlich [7,15-17,30,37]. Nous avons choisi ces modèles pour expliquer l'interaction bixine-kaolinite dans cette étude. Ils semblent convenir pour expliquer la tendance de l'adsorption sur la base de l'essence d'adsorbants saturés avec adsorbat après assez de temps de contact.

Le modèle de Freundlich décrit l'adsorption non-spécifique d'un système hétérogène et l'adsorption réversible. La forme linéaire de l'équation de Freundlich est exprimée dans l'Eq.4.1 où q_e : quantité de colorant adsorbé par unité d'adsorbant à l'équilibre (mg/g), K_f : constante d'adsorption isotherme de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n}/\text{g}$), n : constante d'adsorption isotherme de Freundlich, C_e : concentration de la solution de colorant à l'équilibre d'adsorption (mg/L) [38].

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (4.1)$$

La valeur de $1/n$ représente une mesure commune à la fois de l'amplitude relative et de la diversité des énergies associées à un processus de sorption en particulier. La valeur $1/n = 1$ indique l'adsorption linéaire et, par conséquent, les énergies d'adsorption égales pour tous les sites. Une valeur de $1/n > 1$ représente une forme concave, incurvée vers le haut, de type S ~ traduisant l'affinité du solvant-type d'isotherme, où l'énergie de sorption marginale augmente avec l'augmentation de la concentration de surface. Une valeur de $1/n < 1$ représente une forme convexe, incurvée vers le bas, de type L~type isotherme de Langmuir, où l'énergie de sorption marginale diminue avec l'augmentation de la concentration de surface. Cela peut arriver lorsque la compétition pour les sites de solvant est minimale ou quand l'adsorbate est une molécule plane.

Dans le modèle de Langmuir, la masse de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant augmente linéairement en augmentant la concentration en soluté dans la couverture de surface faible, voisine d'une valeur asymptotique lorsque les sites d'adsorption sont à l'approche de la saturation. Trois hypothèses importantes sont faites pour dériver l'équation de Langmuir: (1) l'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites et est indépendante du degré de couverture de la surface, (2) l'adsorption se produit uniquement sur les sites localisés, sans interaction entre les molécules adsorbées adjacentes, et (3) le maximum de sorption représente une couverture monocouche. La forme linéaire de l'équation de Langmuir est exprimée dans l'Eq.4.2 où q_m : adsorption maximale résultant de la couverture monocouche sur la surface d'adsorbant (mg/g), K_L : constante de Langmuir (L/mg) [39].

$$C_e/q_e = 1/K_L \cdot q_m + (1/q_m)C_e \quad (4.2)$$

Nous avons calculé les valeurs des paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich (Tableau 4.3). Les données à l'équilibre ne correspondent pas à l'équation de Freundlich pour tous les adsorbants, dans l'un des deux solvants. Le mauvais ajustement de ces modèles a été démontré par le coefficient de

corrélation très faible ($r^2 < 0,95$) et les valeurs de $1/n < 1$. L'équation de Langmuir a donné un meilleur ajustement, avec $r^2 > 0,95$. Ce qui indique un site actif homogène et la couverture de la surface d'adsorbant avec une monocouche de bixine. Selon les valeurs de q_m , l'adsorption de la bixine sur KB1 et KB2 est plus favorable par rapport à KA et KN. La capacité d'adsorption des adsorbants est démontrée par une augmentation de la surface spécifique de BET.

Tableau 4.3: Paramètres d'adsorptions isothermes pour l'adsorption de la bixine sur la kaolinite

Solvant	Adsorbent	Freundlich			Langmuir		
		K_F	n	r^2	K_L	q_m	r^2
Acétone	KN	0,13	0,25	0,7043	1,16	0,24	0,9747
	KA	0,14	0,17	0,7107	1,22	0,22	0,9691
	KB1	0,23	0,10	0,6005	4,00	0,29	0,9893
	KB2	0,24	0,14	0,9051	1,54	0,35	0,9899
Carbonate de diméthyle	KN	0,14	0,10	0,5600	2,03	0,18	0,9915
	KA	0,11	0,19	0,8362	0,48	0,21	0,9807
	KB1	0,32	0,14	0,5701	5,00	0,43	0,9927
	KB2	0,36	0,14	0,4199	7,89	0,47	0,9908

La capacité d'adsorption de la bixine sur les adsorbants pourrait être liée à la capacité de gonflement de la kaolinite. Le gonflement physique de la kaolinite est susceptible de dépendre des propriétés apparentes des molécules de solvant intervenant. Dans les solvants non polaires, l'augmentation de la valeur de la constante diélectrique ($R(\epsilon)$) diminuera le volume de gonflement physique de la kaolinite [40]. Par conséquent, la capacité d'adsorption a été jugée être plus élevée lorsque le carbonate de diméthyle ($R(\epsilon) = 0,412$) agit en tant que solvant par sa constante diélectrique plus faible par rapport à l'acétone ($R(\epsilon) = 0,872$).

2.2.5 Cinétiques d'adsorption

La dynamique d'adsorption de la bixine sur la kaolinite a été étudiée en utilisant le modèle de pseudo-premier ordre de Lagergren et pseudo-deuxième ordre. Le modèle de pseudo-premier ordre suppose que le taux de variation de soluté adsorbé en fonction du temps est directement proportionnel à la différence de la concentration de saturation et la quantité d'absorption de solide avec le temps dans la plupart des cas. La réaction d'adsorption procède par la diffusion à

travers une limite (Eq.4.3) [41]. Bien que le procédé d'adsorption suive le modèle de pseudo-deuxième ordre (Eq. 4) [42]. Dans ces équations, q_t : quantité de colorant adsorbé par unité adsorbant de masse à tout moment t (mg/g), k_1 : constante de vitesse d'adsorption de pseudo première ordre (min^{-1}), k_2 : constante de vitesse d'adsorption de pseudo deuxième ordre (g/mg.min).

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - k_1 \cdot t / (2.303) \quad (4.3)$$

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + (1/q_e) \cdot t \quad (4.4)$$

k_1 et k_2 ont été calculés à partir de l'intersection des emplacements correspondants du $\log(q_e - q_t)$ vs. t et t/q_t vs. T . Ils sont présentés dans le Tableau 4.4, ainsi que le coefficient de corrélation, les valeurs de q_{e1} et q_{e2} (calc.) et q_e (exp.). Comme on le voit dans ce tableau, les valeurs des coefficients de corrélation pour l'équation de vitesse de pseudo-deuxième ordre se sont avérées plus élevées que celles obtenues à partir de l'équation de vitesse de pseudo-premier ordre. Les valeurs r^2 sont dans la fourchette 0,64 au 0,97 après application du modèle de pseudo-premier ordre. Les valeurs q_{e1} calculées obtenues à partir de ce modèle ne donnent pas des valeurs raisonnables car elles sont faibles par rapport aux valeurs q_e expérimentales. Les valeurs q_{e2} et q_e sont proches et en accord avec les autres pour le modèle de pseudo-second ordre.

Tableau 4.4: Paramètres cinétiques d'adsorption pour l'adsorption de la bixine sur la kaolinite

Solvant	Adsorbent	q_e exp	Pseudo-first ordre			Pseudo-second order			
			q_{e1}	$k_1 (10^{-2})$	R^2	q_{e2}	$h (10^{-2})$	k_2	r^2
Acétone	KN	0,25	0,21	2,53	0,9697	0,26	2,07	0,32	0,9951
	KA	0,21	0,16	1,17	0,8969	0,21	1,07	0,25	0,9823
	KB1	0,35	0,09	1,70	0,6928	0,33	35,7	3,27	0,9956
	KB2	0,36	0,10	1,31	0,6426	0,35	35,1	2,94	0,9975
Carbonate de diméthyle	KN	0,29	0,20	1,77	0,9300	0,28	2,84	0,35	0,9947
	KA	0,25	0,15	1,77	0,9549	0,24	4,05	0,68	0,9962
	KB1	0,45	0,12	1,31	0,6456	0,44	20,5	1,08	0,9991
	KB2	0,44	0,19	3,57	0,8368	0,44	20,1	1,05	0,9997

h : taux d'adsorption initiale à tout moment proche de 0 (mg/g.min)

Les résultats confirment que le procédé d'adsorption sur tous les adsorbants dans les deux solvants a suivi le modèle cinétique de pseudo-second ordre. Ces résultats peuvent permettre de supposer que l'adsorption se produit par chimisorption [9]. La cinétique d'adsorption est plus rapide lorsque l'acétone agit comme solvant, par rapport au carbonate de diméthyle. La taille moléculaire plus faible de l'acétone et une viscosité plus faible (0,295 cP), que le carbonate de diméthyle (0,585 cP) peuvent faciliter la diffusion de la bixine dans la région de la couche intermédiaire de la kaolinite. Le carbonate de diméthyle présente également plusieurs conformations (3 au minimum) contre l'acétone qui n'a qu'une seule conformation (Figure 4.7).

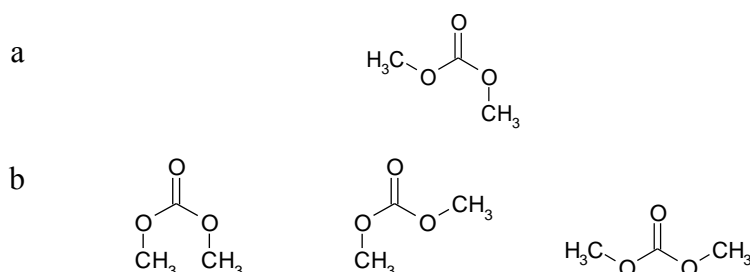


Figure 4.7: Conformations de structure de l'acétone et du carbonate de diméthyle

2.2.6 Etude d'interaction de la kaolinite-bixine par IRTF

La Figure 4.8 compare les spectres IRTF du colorant bixine et bixine-kaolinite obtenus à partir des procédés d'adsorption à des temps différents. Le spectre de la bixine peut être attribué comme suit: à 3420 cm⁻¹ -OH vibration d'élongation est observée, à 2957, 2917 et 2850 cm⁻¹ H-C-H vibration de flexion, à 1731 cm⁻¹ C=O du groupe ester, à 1620 cm⁻¹ -OH vibration de flexion, à 1469 cm⁻¹ C=C alcène étirage, à 1378 C-H flexion des groupes méthyle, à 1220 cm⁻¹ C=O élongation, à 1180 cm⁻¹ vibrations symétriques et asymétriques C-O-C du groupe ester et à 720 cm⁻¹ vibrations oscillantes méthylène de *cis*-caroténoïde [43].

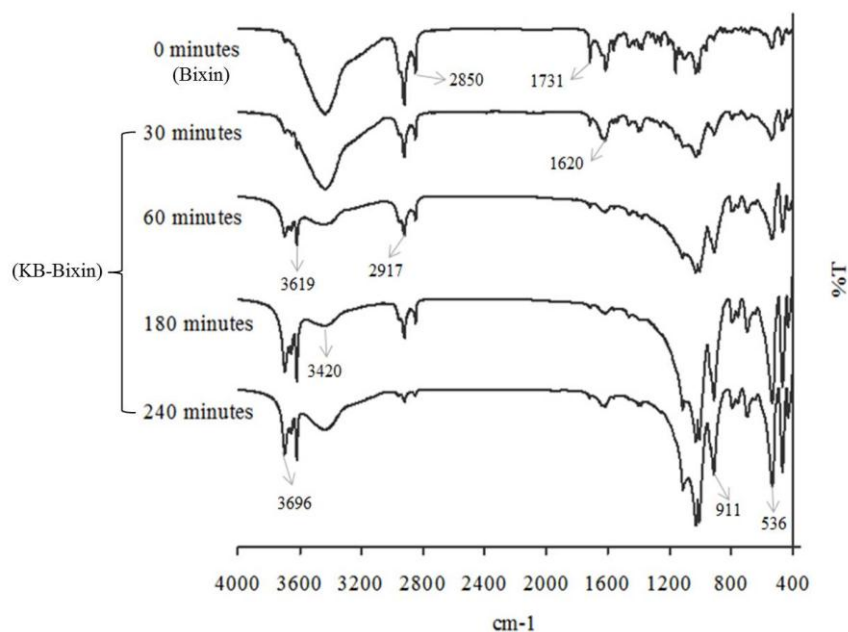


Figure 4.8: Spectres IR de la bixine et bixine-kaolinite obtenus à partir des procédés d'adsorption aux différents temps

Par rapport au spectre de la bixine de référence, tous les produits montrent une forte diminution de l'intensité de la bande carbonyle (C=O). Ce qui suggère que les molécules de bixine peuvent former des complexes avec les molécules de kaolinite du des liaisons hydrogène qui se produisent entre le groupe carbonyle (C=O) de la bixine et le groupe hydroxyle (-OH) de la kaolinite. Une nette diminution de l'intensité du groupe hydroxyle libre (OH) de la bixine a été observée dans tous les cas. Ce qui indique qu'une autre liaison hydrogène peut se produire entre le groupe hydroxyle (-OH) de la bixine et le groupe silicate (-SiO) de la kaolinite. Ces deux phénomènes indiquent que certaines interactions ont lieu sur ces sites et leur implication dans l'interaction se fait par le nouveau lien créé entre la kaolinite et composé de la bixine.

La Figure 26 montre de manière significative la modification des fréquences des bandes d'absorption de la bixine, dans les zones de basses fréquences entre 3400 et 3700 cm⁻¹ et dans les zones à haute fréquence entre 1600 et 1750 cm⁻¹. Les groupes fonctionnels COOH et COOR de la bixine absorbent fortement sur des sites fortement basiques et des réducteurs de KB2 grâce à des interactions électrostatiques. La fréquence des bandes à 3420 cm⁻¹ disparaît au profit de la fréquence des bandes à 3619 cm⁻¹. Le même phénomène est observé dans les

zones de hautes fréquences. La fréquence des bandes à 1731 cm^{-1} disparaît au profit de la fréquence des bandes à 1620 cm^{-1} . Ceci indique de fortes interactions entre les deux types de groupes de carboxylate métallique, qui résulte d'une partie de l'interaction entre le groupe carboxylique de la bixine et l'autre partie du groupe ester carboxylique de la bixine respectivement avec Si et Al.

3. Activation à partir de la métakaolinite

3.1 Choix des produits chimiques

L'activation réalisée à partir de la kaolinite naturelle montre que l'amélioration des propriétés de la kaolinite par des procédés chimiques est difficile à cause de la grande passivité de ce matériau. Ainsi, il n'a pas été significativement affecté par des traitements acides ou alcalins, même dans des conditions de solutions concentrées.

Cependant, nos résultats montrent que l'activation de la kaolinite en utilisant les solutions alcalines permet l'augmentation de la capacité d'adsorption de la bixine sur KB1 et KB2, à la fois les isothermes adsorptions et la cinétique. Conformément au développement des technologies respectueuses de l'environnement, NH_4OH est une solution alternative la moins toxique par rapport à KOH. KOH attaque fortement les constituants cellulaires par dissolution de la kératine, en hydrolysant les lipides, et en dégradant les protéines. Son action destructrice sur les yeux est particulièrement grave. L'effet de NH_4OH est moins grave. Les effets corrosifs de NH_4OH provoquent la destruction des tissus simples, tandis que KOH provoque la grave destruction des tissus [44]. NH_4OH entre dans le cycle de l'azote. Il est produit dans le sol par des procédés bactériens. NH_4OH est également produit naturellement à partir de la décomposition des matières organiques [45]. Donc, nous utilisons NH_4OH dans ce travail. Bien que la vitesse d'adsorption de la bixine sur la kaolinite est plus rapide lorsque l'acétone agit comme solvant, on préfère utiliser le carbonate de diméthyle (DMC) puisqu'il peut augmenter la capacité d'adsorption de la bixine sur la kaolinite.

La plupart des propriétés du DMC en font un réactif véritablement vert [46]: (1) le DMC est un composé non toxique. Depuis le milieu des années 1980, il n'a plus été produit à partir de phosgène, mais plutôt par carbonylation catalytique

oxydante de méthanol avec de l'oxygène. En plus d'améliorer la sécurité de la procédure, ce procédé de fabrication permet d'éviter la contamination par le phosgène et élimine la nécessité de disposer de sels inorganiques en tant que sous-produits. (2) Le DMC est classé comme un liquide inflammable comme le méthanol, et n'a pas d'effets irritants ou mutagènes, soit par contact ou par inhalation. Par conséquent, il peut être manipulé en toute sécurité sans les précautions spéciales requises pour les halogénures de méthyle toxiques et mutagènes. (3) Le DMC présente une réactivité chimique polyvalente et modulable qui dépend des conditions expérimentales. Le Tableau 4.5 montre les propriétés physiques, thermodynamiques, et la toxicité du DMC

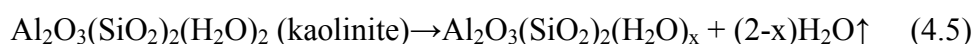
Tableau 4.5: Propriétés physiques, thermodynamiques, et toxicités de DMC [46]

Propriétés physiques et thermodynamiques	
Point de fusion (°C)	4,6
Point d'ébullition (°C)	90,3
Densité à 20°C (g/cm ³)	1,07
Viscosité du liquide à 20°C (cp)	0,625
Constante diélectrique	3,087
Moment dipolaire (D)	0,91
Point d'inflammation (°C)	21,7
ΔH vap (kcal/kg)	88,2
Solubilité dans l'eau à 25°C (g/100 g)	13,9
Mélanges azéotropiques	Avec l'eau, alcools, hydrocarbures
Toxicités	
Toxicité aiguë par voie orale (rats)	LD ₅₀ 13,8 g/kg
Toxicité aiguë par contact (cavy)	LD ₅₀ > 2,5 g/kg
Toxicité aiguë par inhalation (rats)	LC ₅₀ 140 mg/L; (4h)
Propriétés mutagènes	Non
Propriétés irritantes (lapins, des yeux, de la peau)	Non
Biodégradabilité (OECD 301 C)	>90% (28 jours)
Toxicité aiguë (poisson) (OCDE 203)	NOEC 1000 mg/L
Toxicité aiguë sur les bactéries aérobies d'eaux résiduelles (OECD 209)	EC ₅₀ > 1000 mg/L

NOEC: Concentration qui ne produit aucun effet

3.2 Calcination de la kaolinite pour obtenir la métakaolinite

De nombreux travaux rapportent que la métakaolinite est une phase métastable de la kaolinite. Les métakaolinites sont obtenues par calcination de kaolinite à des températures comprises entre 550-950°C. Cette transformation se produit avec perte d'eau structurale avec une réorganisation de la structure. Seule une petite partie de AlO_6 octaèdre est maintenue, tandis que le reste est transformé en unités tétra et pentacoordinées beaucoup plus réactives. Ce processus de déshydroxylation est présenté dans l'Eq.4.5 [47].



Le composé formé est la métakaolinite (kaolinite calcinée). Sa composition stoechiométrique est de type $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_{0,24}$. Cette modification est suivie d'une rétraction plus petite des dimensions de la kaolinite et l'augmentation de la porosité. Les conditions de la calcination de la kaolinite influencent fortement la réactivité des solides obtenus. Les meilleures conditions pour l'obtention d'une métakaolinite très réactive ont été discutées par les différents auteurs qui ont rapporté des valeurs de calcination comprises entre 600 et 800°C [13,47,48]. La calcination à des températures plus élevées conduit à la formation de mullite et de cristobalite. Dans ce travail, nous avons utilisé la température de calcination de 600°C selon le protocole adapté d'écrit par Belver *et al.* [13].

3.3 Caractérisations de la métakaolinite et de la métakaolinite desaluminée

La métakaolinite et la métakaolinite desaluminée par NH_4OH sont également caractérisées par DRX, IRTF, SEM-EDS et porosimétrie. Comme indiqué dans le Chapitre II, le produit final obtenu après calcination est appelé KC et le produit final obtenu après calcination et suivi par activation avec NH_4OH est appelé KCB2.

Les diagrammes de DRX (Figure 4.9) montrent les motifs amorphes pour KC et KCB2. Le procédé de calcination entraînent des transformations cristallographiques importantes de la kaolinite. Deux réflexions de diffraction intenses à des valeurs 2θ de 12,3 et 24,9° qui est étaient observées à KN ont

disparu, tandis que les pics attribués au quartz (2θ de 21,22 et 27,45°) restent inchangés. Les motifs de produit calciné sont similaires à ceux rapportés pour les métakaolinites [13,47]. Etant donné que l'activation de la métakaolinite a été effectuée à température ambiante, le motif de DRX de KCB2 ne montre pas de variations importantes par rapport à KC. Ce qui indique que le traitement avec NH_4OH à température ambiante, conduit à des altérations très faibles dans la structure cristalline de la métakaolinite.

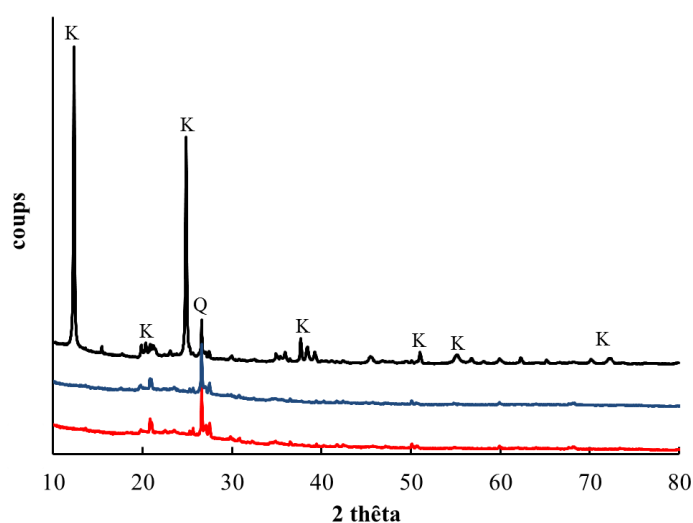


Figure 4.9: Diagrammes de DRX de KN (noir), KC (bleu), et KCB2 (rouge)

Cependant, l'analyse des diagrammes de DRX de KC et KCB2 sur la base des données présentées à l'annexe 1b montre que KCB2 contient une faible quantité d'oxydes d'aluminosilicates de sodium. C'est le composant précurseur de la formation de la zéolite. Ce minéral n'est pas présent dans la KC (Annexe 6.1a). Ce résultat montre que NH_4OH a la capacité de transformer la métakaolinite en zéolite bien que l'activation est effectuée à température ambiante.

En plus des mesures par DRX, la spectroscopie IRTF a été appliquée pour confirmer la transformation de la kaolinite lors de la calcination et le traitement fait après calcination. Les analyses par IRTF permettent d'identifier différentes liaisons chimiques appartenant à la kaolinite. Les spectres IRTF obtenus à partir de KC et KCB2 sont présentés dans la Figure 4.10.

Le spectre IR de KN a été également présenté pour comparaison. Les résultats de la spectroscopie infrarouge de KN montrent les bandes

caractéristiques de la kaolinite: à 3696, 3669, 3652 et 3619 cm^{-1} -OH élongation des groupes hydroxyle-surface interne, à 3443 cm^{-1} du -OH élongation de l'eau, à 1631 cm^{-1} la déformation -OH de l'eau, à 1114 cm^{-1} du Si-O élongation (mode longitudinal), à 1030 et 1006 cm^{-1} Si-O en plan élongation, à 937 cm^{-1} -OH déformation du groupe hydroxyle de surface interne, à 911 cm^{-1} Al-OH déformation, à 794 cm^{-1} de la vibration Si-O, à 755 et 696 cm^{-1} Si-O vibrations perpendiculaires, à 536 cm^{-1} Al-O-Si déformation, à 468 cm^{-1} la déformation Si-O-Si, et à 428 cm^{-1} Si-O déformation.

Le processus de calcination de la kaolinite provoque la disparition presque totale des bandes d'eau et d'hydroxyle. Les bandes d'élongation de -OH élongation des groupes hydroxyle-surface interne à 3696, 3669, 3652 et 3619 cm^{-1} , et la bande de -OH déformation du groupe hydroxyle de surface interne à 937 cm^{-1} disparaissent. Ce qui prouve que le procédé de déshydroxylation est manifestée. La diminution significative de la bande d'Al-OH déformation à 911 cm^{-1} et Al-O-Si déformations à 536 cm^{-1} indique que l'évolution de la coordination octaédrique d' Al^{3+} dans la structure de la kaolinite vers la coordination tétraédrique dans la métakaolinite est observée.

Le spectre de la métakaolinite montre un spectre très simple, composé de trois larges bandes centrées à 1079, 777, et 470 cm^{-1} . Le premier correspond aux vibrations du feuillet tétraédrique, montrant clairement la déformation de ce feuillet lors de la calcination. La seconde bande correspond à la silice ou au quartz libre, non affectés par la calcination. Enfin, la troisième bande correspond aux vibrations de flexion structurelles. La simplification de cette région montre également la déformation de structure de la kaolinite en métakaolinite.

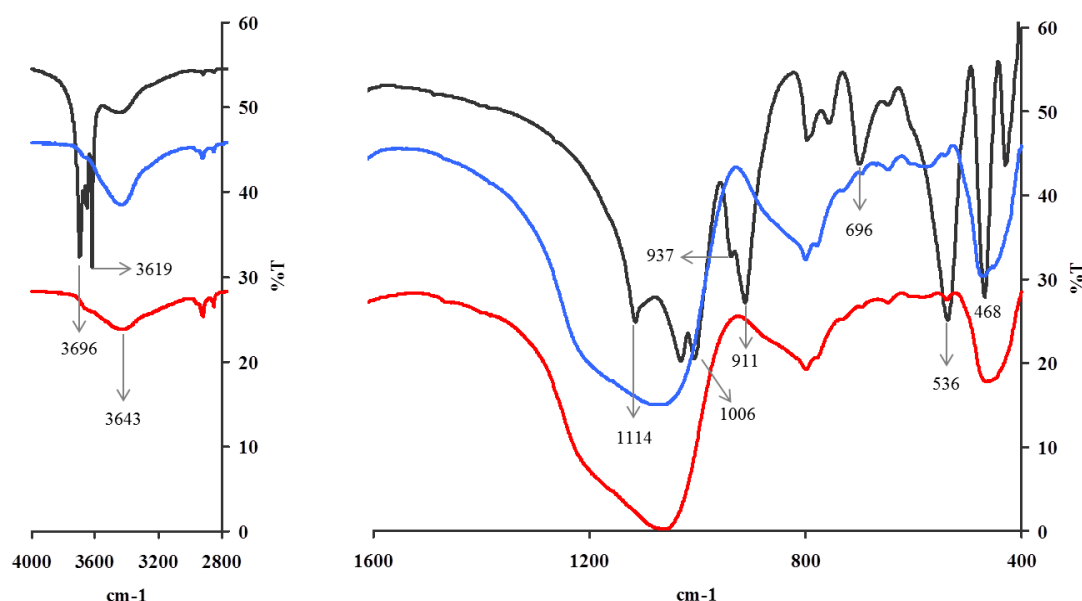


Figure 4.10: Les spectres IR de KN (noir), KC (bleu), KCB2 (rouge)

Dans les années 1950, Glukhovsky [49] a proposé un mécanisme général sur l'activation alcaline des matériaux comprenant principalement de la silice et de l'alumine réactive. Le mécanisme du modèle du Glukhovsky est composé de réactions conjointes de destruction-coagulation-condensation-cristallisation. La première étape consiste en une décomposition des liaisons covalentes Si-O-Si et Al-O-Si, qui se produit lorsque le pH de la solution alcaline augmente. Ces groupes sont donc transformés en une phase colloïdale. Ensuite, une accumulation des produits de destruction se produit, qui interagit souvent entre eux pour former une structure coagulée, ce qui conduit, dans une troisième phase, à la génération d'une structure condensée et cristallisée. Dans une autre étude, Steinerova [50] a signalé que la métakaolinite dans le milieu alcalin fort permet une hydrolyse des composants de source métakaolinite et leur désintégration au cours de laquelle oxygènes pontage (BOS) converse à oxygènes non-pontage (NBOs) des précurseurs libérés (BOS → NBOs), conduisant à une solution des unités hydratées de SiO₄ et AlO₄. Par conséquent, nous n'observons pas de différences significatives entre le spectre IRTF de KCB2 par rapport à celui de KC. Par ailleurs, la bande de déformation Al-O-Si à 536 cm⁻¹ disparaît totalement, suivie par la diminution de l'intensité de la bande Si-O-Si à 468 cm⁻¹.

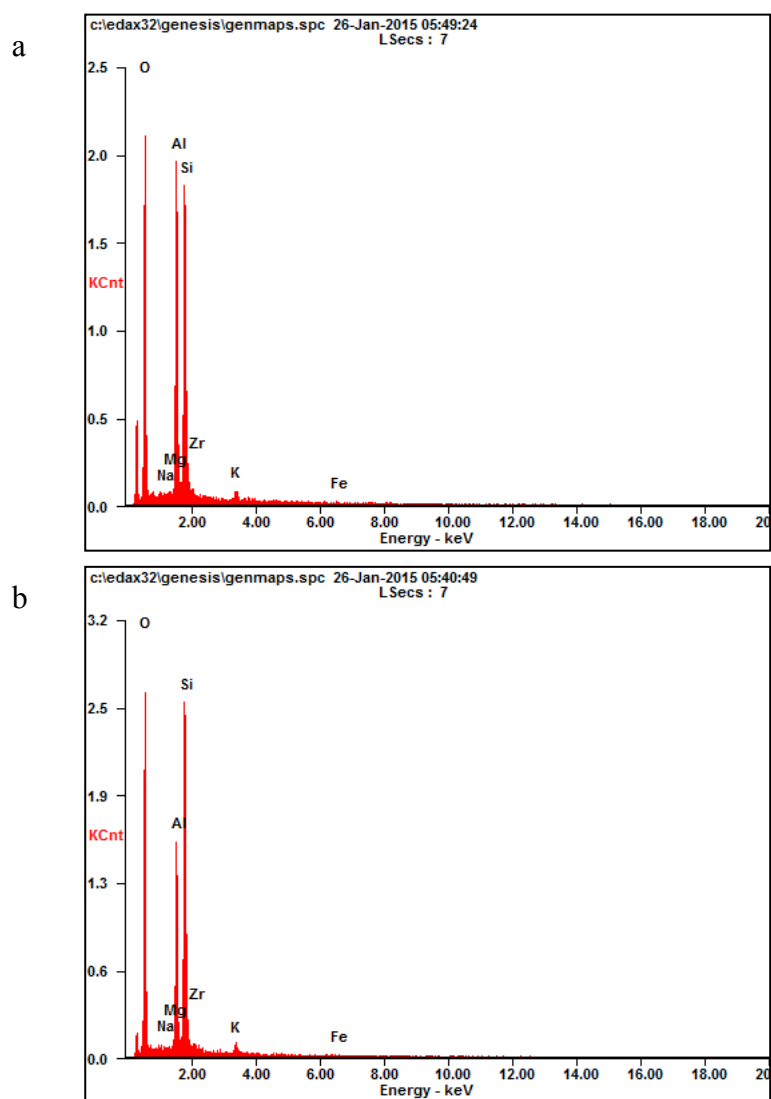


Figure 4.11: Spectres de KC (a) et KCB2 (b) obtenus par l'analyse SEM-EDS

L'attaque alcaline sur la structure de la métakaolinite produit la libération des espèces de silicate et aluminate en solution, avec 5 ou 6 Al coordonnés convertis en 4-coordinations lors de la dissolution. Dans ce cas, la libération de Al peut être plus rapide que celle de Si [51]. Cela peut être expliqué par la diminution du pourcentage de Al dans la métakaolinite après activation tel qu'observé par l'analyse élémentaire en utilisant SEM-EDS (Figure 4.11 et Tableau 4.6). Selon les données de SEM-EDS, l'activation de la métakaolinite par NH_4OH permet la dealumination de la métakaolinite. L'augmentation du rapport Si/Al atteint presque deux fois par rapport à KN.

Tableau 4.6: Les données d'analyse d'EDX

Elément	wt. %		
	KN	KC	KCB2
O	56,9	53,27	55,98
Na	0,42	0,29	0,37
Mg	0,15	0,31	0,19
Al	18,4	19,82	13,67
Si	23,1	24,48	28,1
Zr	-	0,87	0,65
K	0,79	0,72	0,83
Fe	0,22	0,22	0,23
Si/Al	1,26	1,24	2,06

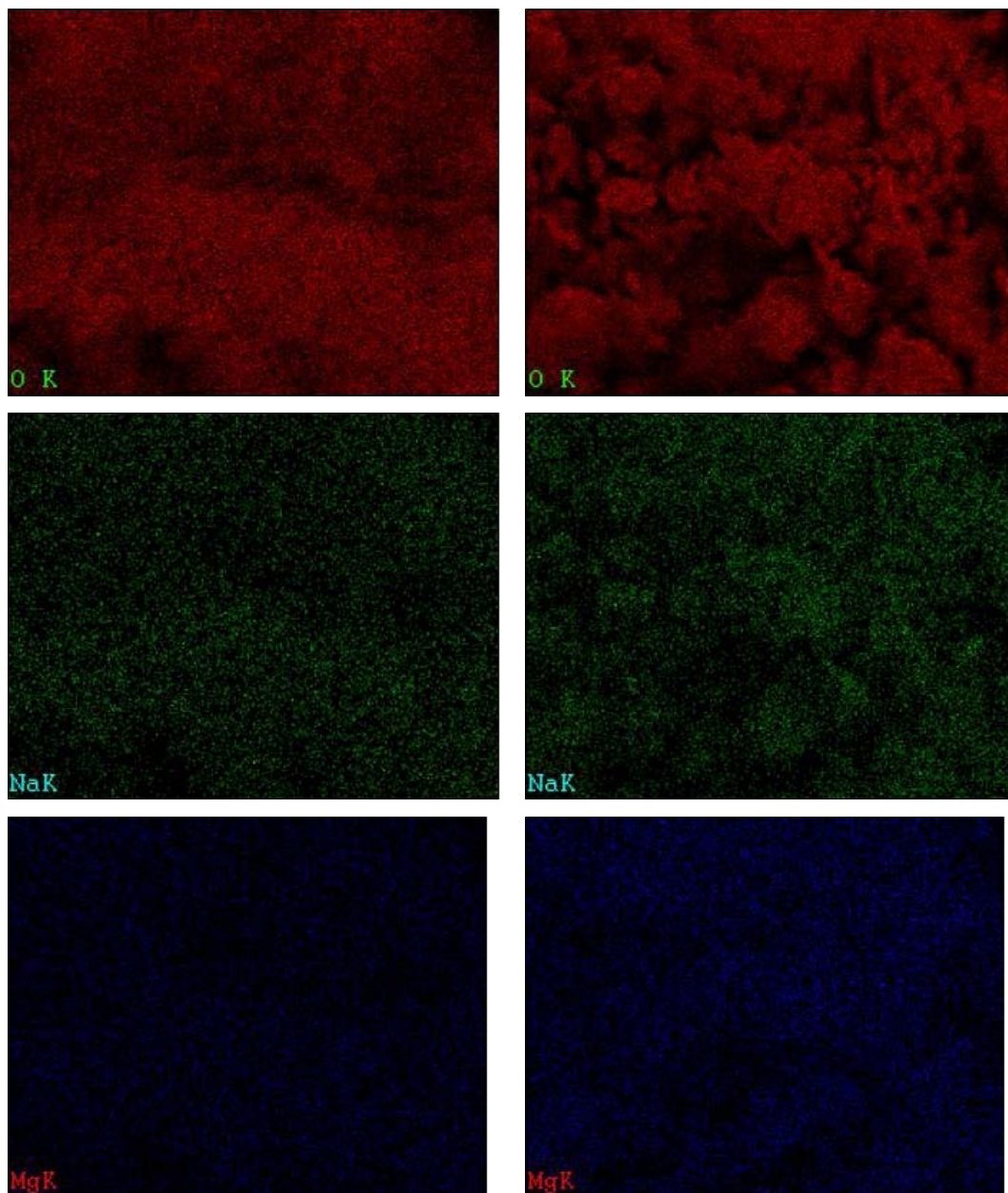
Le Tableau 4.7 montre que le volume de monocouche, la surface spécifique et le volume total des pores diminuent pendant la calcination à cause de l'aggrégation des particules, lorsque les molécules d'eau ont été retirées de la structure. Tandis que le diamètre moyen des pores montre une augmentation, ce qui indique que le procédé de calcination à haute température permet également l'ouverture des pores en minimisant les contaminations organiques de la kaolinite naturelle. La surface spécifique et le volume total des pores augmentent significativement après traitement pour KCB2 à cause de la réorganisation de la structure de KC. Ces résultats montrent que la métakaolinite est plus réactive sous traitement par rapport à la kaolinite naturelle. NH_4OH est capable d'activer la métakaolinite en agrandissant la surface spécifique jusqu'à 16 fois plus par rapport à celle de la kaolinite naturelle.

Tableau 4.7: Les données d'isothermes de sorption par l'azote

Kaolinites		KN	KC	KAC
Poids de l'échantillon (g)		0,2118	0,2149	0,1944
Pression de vapeur saturante (kPa)		99,222	97,185	97,136
Analyse BET	Volume de monocouche, V_m ($\text{cm}^3 \text{STPg}^{-1}$)	1,7577	1,6375	28,565
	Constante de l'énergie, C (la première couche)	42,944	122,07	2877,5
	Surface spécifique BET, a_s BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	7,6505	7,1273	124,33
	Volume total des pores, $p/p_o = 0.99$ ($10^{-2} \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	3,62	2,34	7,43
	Diamètre moyen des pores, d_p (nm)	8,1955	13,155	2,3921

CHAPITRE IV Préparation de Kaolinites Activées et Ses Propriétés d'Adsorption

En raison du changement de composition chimique, nous avons fait la cartographie d'éléments de KN et KCB2 en utilisant SEM-EDS avec un agrandissement de 2000x pour connaître leurs distributions des éléments chimiques. Les résultats d'analyses sont présentés dans la Figure 4.12.



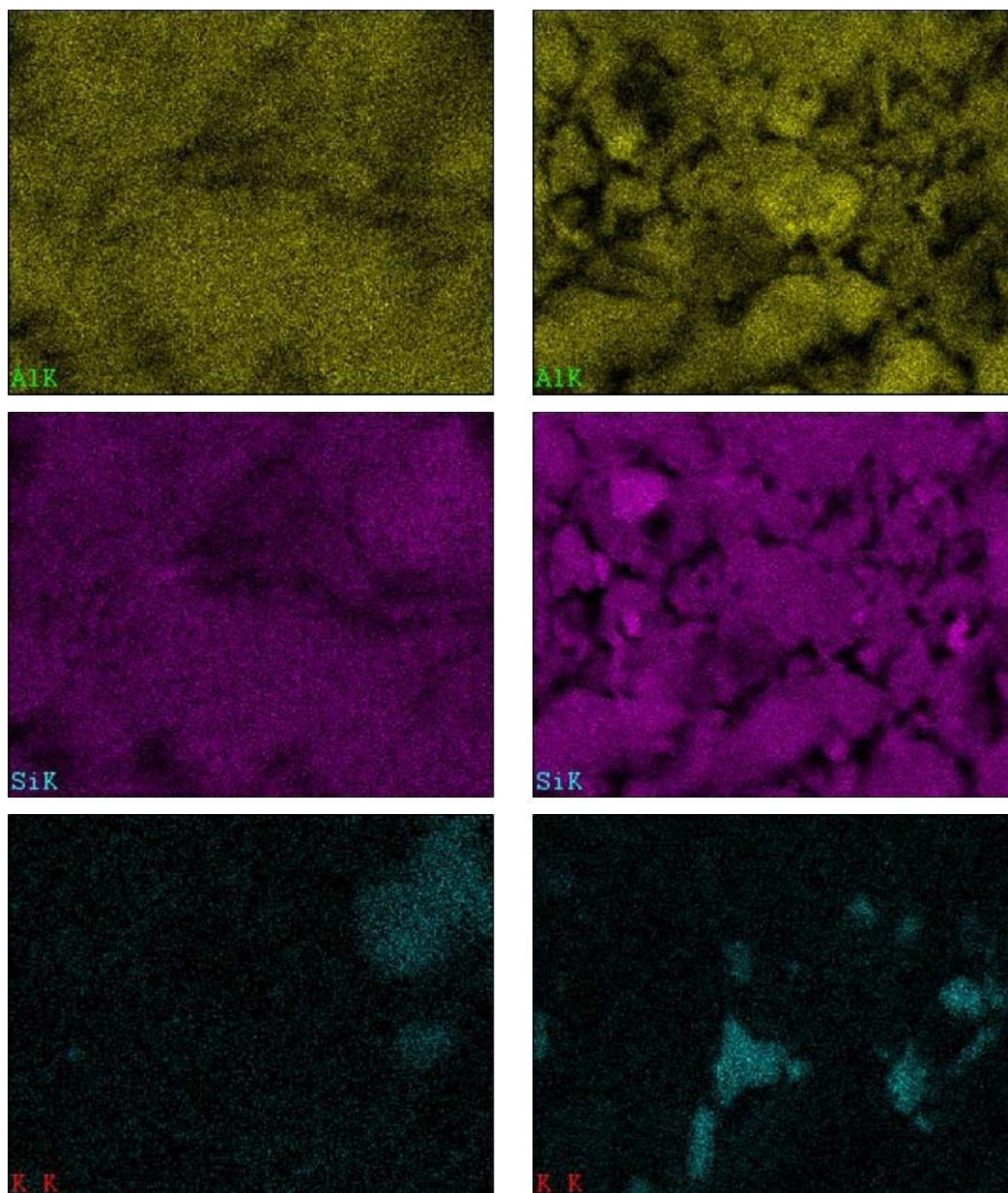


Figure 4.12: Cartographie d'éléments chimiques de KN (à gauche) et KCB2 (à droite)

La Figure 4.12 présente des différences frappantes sur les distributions des éléments chimiques entre KN et KCB2. L'activation par NH_4OH conduit à la formation de domaines de pores qui sont plus grands dans le site des clusters des éléments chimiques tels que O, Si et Al. Cette figure montre également le changement de distribution des éléments chimiques de Na, Mg et K, mais moins importants.

3.4 Adsorption de la bixine sur la métakaolinite desaluminée

Pour l'étude de comparaison par rapport à KN, KA, KB1 et KB2, nous avons effectué l'adsorption de la bixine sur KCB2 en utilisant le carbonate de diméthyle comme solvant. L'effet du temps de contact montre que la bixine dans le carbonate de diméthyle a besoin de 240 minutes pour attendre l'équilibre. Le résultat est le même quand KN, KB1, et KB2 sont utilisés comme adsorbants.

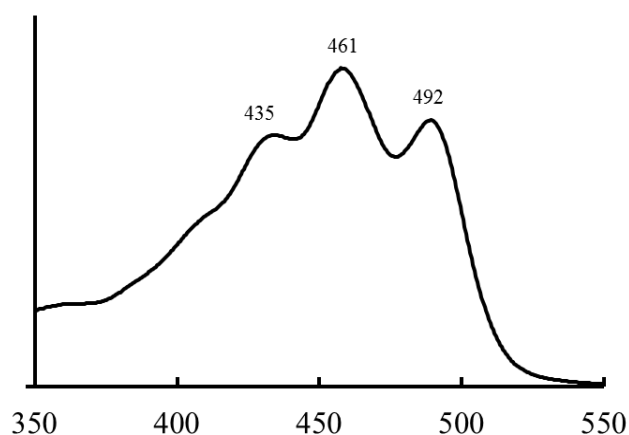


Figure 4.12: Spectre d'absorption de solution surnageante de la bixine dans le carbonate de diméthyle après adsorption sur KCB2

Le spectre d'absorption de la solution surnageante de bixine dans le carbonate de diméthyle après adsorption sur KCB2 pendant 240 minutes est présenté dans la Figure 4.12. Contrairement aux propriétés d'adsorption de la bixine sur KN, KA, KB1 et KB2, le spectre de la bixine après adsorption sur KCB2 montre un petit déplacement rouge (bathochrome). Il apparaît dans la région visible et donne une absorbance maximum à 461 nm, se déplace de 2 nm par rapport au spectre de la bixine avant adsorption, et est associé à la position de la bande 0-1 de vibrations. Ce comportement représente un avantage dans les applications de la bixine comme photosensibilisateur. C'est-à-dire, il faut moins d'énergie pour la bixine à être excitée et passer de la HOMO à LUMO comparativement à la bixine adsorbée sur KN, KA, et KB1 KB2. Ces propriétés sont attribuables à KCB2 qui est une candidate potentielle en tant qu'additif composant dans une CSSB.

Tableau 4.8: Paramètres d'adsorption de la bixine sur KCB2

Adsorption isotherme		
Freundlich	K_f	0,60
	n	8,76
	r^2	0,3017
Langmuir	K_L	6,16
	q_m	0,72
	r^2	0,9831
Cinétiques d'adsorption		
	$q_e \text{ exp}$	1,43
Pseudo-first ordre	q_{e1}	0,46
	$k_1 (10^{-2})$	10,4
	r^2	0,7329
Pseudo-second ordre	q_{e2}	1,41
	$h (10^{-2})$	39,9
	k_2	0,20
	r^2	0,9987

Le Tableau 4.8 montre que les données de l'équilibre ne correspondaient pas à l'équation de Freundlich pour KCB2 dans le carbonate de diméthyle. Ceci est le même résultat avec l'isotherme d'adsorption de la bixine sur KN, KA, KB1 et KB2. Le mauvais ajustement de ces modèles a été démontré par le coefficient de corrélation très faible ($r^2 < 0,95$) et les valeurs de $1/n < 1$. L'équation de Langmuir a donné un meilleur ajustement, avec $r^2 > 0,95$. Ce qui indique la présence d'un site actif homogène et la couverture de la surface d'adsorbant avec une monocouche de bixine. Selon les valeurs de q_m , l'adsorption de la bixine sur KCB2 est favorable par rapport à KN (0,18), KA (0,21), KB1 (0,43) et KB2 (0,47). Ce qui prévisible que la capacité d'adsorption des adsorbants augmenté avec une augmentation de la surface spécifique de BET.

Les cinétiques d'adsorption (k_1 et k_2) ont été également calculés pour KCB2 ainsi que le coefficient de corrélation, les valeurs de q_{e1} et q_{e2} (calc.) et q_e (exp.). Comme on le voit dans ce tableau, les valeurs des coefficients de corrélation pour l'équation de vitesse de pseudo-deuxième ordre se sont avérés être plus élevées que celles de l'équation de vitesse de pseudo-premier ordre. Bien que les valeurs r^2 pour les parcelles soient dans la fourchette 0,7329 après application du modèle de pseudo-premier ordre, les valeurs q_{e1} calculées obtenues à partir de ce modèle ne donnent pas des valeurs raisonnables car elles sont très faibles par rapport aux

valeurs q_e expérimentales. Les valeurs q_{e2} et q_e étaient proches en accord avec les autres valeurs pour le modèle pseudo-second ordre. Ces résultats confirment que le procédé d'adsorption de la bixine sur KCB2 suit le modèle cinétique de pseudo-second ordre. Ces résultats prouvent que l'adsorption se produit dans cette expérience par chimisorption [9].

4. Conclusion

La nature du procédé d'adsorption dépend de la caractéristique physique et chimique des adsorbants, ainsi que sur les conditions du système. Le choix des solvants appropriés joue également un rôle dans l'amélioration de l'efficacité d'adsorption de la bixine sur la kaolinite. Le traitement acide et alcalin sur la kaolinite à la température ambiante provoque probablement plutôt des variations des propriétés physiques de la kaolinite, par rapport à des modifications chimiques. Le traitement alcalin est plus approprié pour améliorer la capacité de la kaolinite à adsorber des molécules organiques telles que la bixine.

La nouvelle méthode utilisant une solution de NH_4OH à température ambiante a également montré son efficacité à augmenter la capacité d'adsorption de la kaolinite. L'isotherme d'adsorption suit le modèle de Langmuir et se révèle être plus élevé dans le carbonate de diméthyle que dans l'acétone. La fin de l'adsorption du colorant obéit à l'expression cinétique de pseudo-second ordre et se révèle être plus rapide dans l'acétone que dans le carbonate de diméthyle. Le phénomène déterminant principalement par une chimisorption résultant de l'interaction de la bixine avec les sites actifs et les groupes fonctionnels de la kaolinite.

Le traitement de la métakaolinite avec NH_4OH est une bonne méthode pour produire la métakaolinite desaluminée avec une très grande surface spécifique. Le produit obtenu peut également diminuer légèrement l'énergie nécessaire pour exciter les électrons de la bixine de HOMO à LUMO. Il peut aussi augmenter la capacité de la kaolinite à adsorber la bixine jusqu'à presque des quantités deux fois plus élevées par rapport à des kaolinites activées sans phase initiale de calcination. Enfin, le carbonate de diméthyle présente un potentiel en tant que bon solvant pour augmenter la capacité d'adsorption de la bixine sur la kaolinite.

Références

1. Montenegro, M.A., Rios, A. de O., Mercadante, A.Z., Nazareno, M.A., Borsarelli, C.D., Model Studies on the Photosensitized Isomerization of Bixin, *Journal of Agriculture & Food Chemistry* 52 (2004), 367–373.
2. Rios, A. de O., Borsarelli, C.D., Mercadante, A.Z., Thermal Degradation Kinetics of Bixin in an Aqueous Model System, *Journal of Agriculture & Food Chemistry* 53 (2005), 2307–2311.
3. Kohno, Y., Inagawa, M., Ikoma, S., Shibata, M., Matsushima, R., Fukuhara, C., Tomita, Y., Maeda, Y., Kobayashi, K., Stabilization of a Hydrophobic Natural Dye by Intercalation into Organo-Montmorillonite, *Applied Clay Sciences* 54 (2011), 202–205.
4. Rahmalia, W., Synthesis of Kaolinite-Bixin Organoclay and Their Photostability Test, Thesis, Magister of Biology, Christian University of Satya Wacana, Salatiga, Indonesia, 2009.
5. Hiendro, A., Hadari, F., Wahyuni, N., Rahmalia, W., Enhanced Performance of Bixin-Sensitized TiO₂ Solar Cells with Activated Kaolinite, *International Journal of Engineering Research and Innovation* 4 (2012), 40–44.
6. Gómez-Ortiz, N.M., Vázquez-Maldonado, I.A., Pérez-Espadas, A.R., Mena-Rejón, G.J., Azamar-Barrios, J.A., Oskam, G., Dye-sensitized Solar Cells with Natural Dyes Extracted from Achiote Seeds, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94 (2010), 40–44.
7. Abdul Rahman, M.B., Tajudin, S.M., Hussein, M.Z., Abdul Rahman, R.N.Z.R., Salleh, A.B., Basri, M., Application of Natural Kaolin as Support for the Immobilization of Lipase from *Candida rugosa* as Biocatalyst for Effective Esterification, *Applied Clay Sciences* 29 (2005), 111–116.
8. Reddy, C.R., Bhat, Y.S., Nagendrappa, G., Jai Prakash, B.S., Brønsted and Lewis Acidity of Modified Montmorillonite Clay Catalysts Determined by FT-IR Spectroscopy, *Catalysis Today* 141 (2009), 157–160.
9. Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C., Adsorption of Congo Red by Three Australian Kaolins, *Applied Clay Sciences* 43 (2009), 465–472.
10. Frost, R.L., Kristóf, J., Makó, K., Klopogge, J.T., Modification of Kaolinite Surface through Mechanochemical Treatment—a Mid-IR and Near-IR Spectroscopic Study, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 58 (2002), 2849–2859.
11. Frost, R.L., Kristóf, J., Makó, E., Horváth, E., A DRIFT Spectroscopic Study of Potassium Acetate Intercalated Mechanochemically Activated Kaolinite, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 59 (2003), 1183–1194.
12. Khan, T.A., Khan, E.A., Shahjahan, Removal of Basic Dyes from Aqueous Solution by Adsorption onto Binary Iron-Manganese Oxide Coated Kaolinite: Nonlinear Isotherm and Kinetics Modeling, *Applied Clay Sciences* 107 (2015), 70–77.
13. Belver, C., Bañares Muñoz, M.A., Vicente, M.A., Chemical Activation of a Kaolinite under Acid and Alkaline Conditions, *Chemistry of Materials* 14 (2002), 2033–2043.
14. Slaty, F., Khoury, H., Wastiels, J., Rahier, H., Characterization of Alkali Activated Kaolinitic Clay, *Applied Clay Sciences* 75–76 (2013), 120–125.

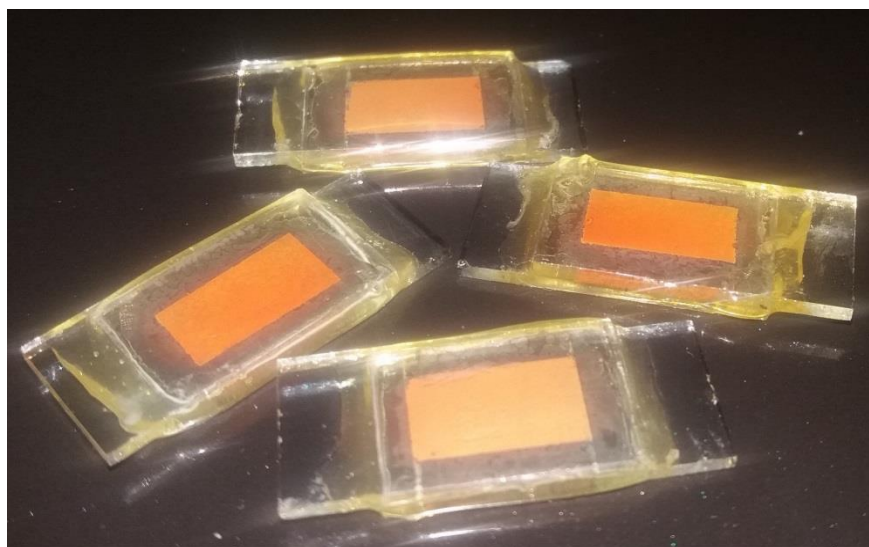
15. Hai, Y., Li, X., Wu, H., Zhao, S., Deligeer, W., Asuha, S., Modification of Acid-Activated Kaolinite with TiO_2 and Its Use for the Removal of Azo Dyes, *Applied Clay Sciences* 114 (2015), 558–567.
16. Chen, Y.H., Lu, D.L., CO_2 Capture by Kaolinite and Its Adsorption Mechanism, *Applied Clay Sciences* 104 (2015), 221–228.
17. El Berrichi, F., Zen, S., Removal of Anionic Dyes from Aqueous Solutions Using Local Activated Kaolins as Adsorbents, *Proceedings of the 2014 International Conference on Power Systems, Energy, Environment*, 191-196.
18. Fafard, J., Lyubimova, O., Stoyanov, S.R., Dedzo, G.K., Gusarov, S., Kovalenko, A., Detellier, C., Adsorption of Indole on Kaolinite in Nonaqueous Media: Organoclay Preparation and Characterization, and 3D-RISM-KH Molecular Theory of Solvation Investigation, *Journal of Physical Chemistry C* 117 (2013), 18556-18566.
19. Khan, T.A., Dahiya, S., Ali, I., Use of Kaolinite as Adsorbent: Equilibrium, Dynamics and Thermodynamic Studies on the Adsorption of Rhodamine B from Aqueous Solution, *Applied Clay Science* 69 (2012), 58-66.
20. Mackenzie, R. C., *Differential Thermal Analysis*, Vol. I and II; Academic Press: London, 1970.
21. Kumara, G.R.R.A., Tennakone, K., Parera, V.P.S., Konno, A., Kaneko, S., Okuya, M., Suppression of Recombinations in a Dye-Sensitized Photoelectrochemical Cell Made from a Film of Tin IV Oxide Crystallites Coated with a Thin Layer Aluminium Oxide, *Journal of Physics D: Applied Physics* 34 (2001), 868-873.
22. Palomares, E., Clifford, J.N., Haque, S.A., Lutz, T., Durrant, J.R., Control of Charge Recombination Dynamics in Dye-Sensitized Solar Cells by Use of Conformally Deposited Metal Oxide Blocking Layers, *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003), 475-482.
23. Nguyen, T.V., Lee, H.C., Khan, M.A., Yang, O.B., Electrodeposition of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Nanocomposite for Dye-Sensitized Solar Cell, *Solar Energy* 81 (2007), 529-534.
24. Tsui, M.C., Tung, Y.L., Tsai, S.Y., Lan, C.W., A Nano Quasi-Solid Electrolyte with Modified Nano-Clay Applied to Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of Solar Energy Engineering* 133 (2011), 1-3.
25. Costenaro, D., Bisio, C., Carniato, F., Gatti, G., Marchese, L., Oswald, F., Meyer, T.B., Size Effect of Synthetic Saponite Clay in Quasi-Solid Electrolyte for Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC), *Solar Energy Materials and Solar Cells* 117 (2013), 9-14.
26. He, H., Ren, S., Kong, D., Wang, N., Improved Composite Gel Electrolyte by Layered Vermiculite for Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells, *Advances in Condensed Matter Physics* 1 (2014), 1-5.
27. Park, J.H., Kim, B.W., Moon, J.H., Dual Functions of Clay Nanoparticles with High Aspect Ratio in Dye-Sensitized Solar Cells, *Electrochemical and Solid-State Letter* 11 (2008), 171-173.
28. Santos, B.A.V., Silva, V.M.T.M., Loureiro, J.M., Rodrigues, A.E., Adsorption of H_2O and Dimethyl Carbonate at High Pressure Over Zeolite 3A in Fixed Bed Column, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (2014), 2473–2483.

29. Kumar, S., Panda, A.K., Singh, R.K., Preparation and Characterization of Acid and Alkaline Treated Kaolin Clay, *Bulletin of Chemical Reaction & Engineering Catalysis* 8 (2013), 61-69.
30. Sunardi, S., Arryanto, Y., Sutarno, S., 2010. Adsorption of Gibberellic Acid onto Natural Kaolin from Tatakan, South Kalimantan, *Indonesian Journal Chemistry* 9 (2010), 373–379.
31. Delhez, R., Keijser, de T.H., Mittemeijer, E.J., Determination of Crystallite Size and Lattice Distortions through X-ray Diffraction Line Profile Analysis, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 312 (1982), 1–16.
32. Schroeder, P.A., Infrared Spectroscopy in Clay Science: In CMS Workshop Lectures, in: *Teaching Clay Science*, The Clay Mineral Society. A. Rule and S. Guggenheim, Aurora, CO, pp. 181–206, 2002.
33. Rahmalia, W., Fabre, J.F., Usman, T., Mouloungui, Z., Aprotic Solvents Effect on the UV-Visible Absorption Spectra of Bixin, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular & Biomolecular Spectroscopy* 131 (2014), 455–460.
34. Schoonheydt, R.A., Johnston, C.T., Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals, in: *Developments in Clay Science*. Chapter 3. Elsevier, pp. 87–113, 2006.
35. Yariv, S., Cross, H., *Organo-Clay Complexes and Interactions*, CRC Press, 2001.
36. Sarier, N., Güler, Ç., β -Carotene Adsorption on Acid-Activated Montmorillonite, *Journal of American Oil Chemist Society* 65 (1988), 776–779.
37. Ismail, L.F.M., Sallam, H.B., Abo Farha, S.A., Gamal, A.M., Mahmoud, G.E.A., Adsorption Behaviour of Direct Yellow 50 onto Cotton Fiber: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Profile, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular & Biomolecular Spectroscopy* 131 (2014), 657-666.
38. Freundlich, H.M.F., Over the Adsorption in Solution, *Journal of Physical Chemistry* 57 (1906), 385-470.
39. Langmuir, I., The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids, *Journal of the American Chemical Society* 38 (1916), 2221–2295.
40. Rao, S.M., Mechanism Controlling the Volume Change Behaviour of Kaolinite, *Clays & Clay Minerals* 33 (1985), 323–328.
41. Lagergren, S., About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances 24 (1898), 1–39.
42. Ho, Y., McKay, G., Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochemistry* 34 (1999), 451–465.
43. Lóránd, T., Molnár, P., Deli, J., Tóth, G., FT-IR Study of Some Seco- and Apocarotenoids, *Journal of Biochemical and Biophysical Method* 53 (2002), 251–258.
44. Picot, P.A., Grenouillet, P., Safety in the Chemistry and Biochemistry Laboratory, Prokopetz, A.T., Walters, D.B. (eds.), Wiley-VCH., 1995.
45. Portejoie, S., Martinez, J., Landmann, G., L'ammoniac d'Origine Agricole: Impacts sur la Santé Humaine et Animale et sur le Milieu Naturel, *Inra Production Animale* 15 (2002), 151-160.
46. Tundo, P., Selva, M., The Chemistry of Dimethyl Carbonate, *Accounts of Chemical Research* 35 (2002), 706-716.

47. Ilić, B.R., Mitrović, A.A., Miličić, L.R., Thermal Treatment of Kaolin Clay to Obtain Metakaolin, *Hemjska Industrija* 64 (2010), 351-356.
48. Varga, G., The Structure of Kaolinite and Metakaolinite, *Építőanyag* 59 (2007), 6-9.
49. V.D. Glukhovsky, G.S. Rostovskaja, G.V. Rumyna, High strength slag alkaline cements, *Proceedings of the Seventh International Congress on the Chemistry of Cement*, 3, 1980, pp. 164–168.
50. Steinerova, M., Microporous Inorganic Polymers Based on metakaolinite and Their Open Porosity Structure of 10-20 nm in Diameter, *International Conference of Geopolymer Nanocomposite*, 2010.
51. Li, C., Sun, H., Li, L., A Review: The Comparison between Alkali-Activated Slag (Si+Ca) and Metakaolin (Si+Al) Cements, *Cement and Concrete Research* 40 (2010), 1341-1349.

CHAPITRE V

ELABORATION DES PARAMETRES AFFECTANT LES PERFORMANCES DE LA CELLULE SOLAIRE SENSIBILISEE PAR LA BIXINE (CSSB)



1. Introduction

L'idée d'utiliser les réactions de la photosynthèse pour convertir la lumière du soleil en énergie électrique est apparue avant 1974 par Melvin Calvin. Le modèle était une cellule photo-électrochimique basée sur une membrane synthétique où les caroténoïdes ont été utilisés comme un fil à l'intérieur de la membrane. Après absorption d'un quantum de la lumière par la molécule de sensibilisateur localisée au niveau d'un côté de la membrane, un électron est transféré à un caroténoïde et ensuite diffusé au travers de la membrane vers l'autre côté où il est capté par un accepteur d'électrons [1,2].

Une approche similaire a été utilisée en parallèle dans les sciences physiques et chimiques. La lumière du soleil est l'une des sources d'énergie alternatives propres. Elle peut être convertie directement en énergie électrique sans émission de dioxyde de carbone. Elle est utilisée pour exciter les électrons de colorants, à un niveau d'énergie plus élevé, qui sont ensuite transférées à la bande de conduction du semi-conducteur dont un large intervalle de la bande interdite. Par rapport aux dispositifs en silicium qui sont bien connus, les CSSC représentent un concept photovoltaïque de troisième génération émergente. Elles sont le potentiel d'utiliser des colorants naturels comme les caroténoïdes, les colorants pour la collecter de la lumière dans le processus de photosynthèse [3,4].

Les principaux avantages de CSSC sont la grande flexibilité dans la forme, la couleur, la transparence, et la performance sous la lumière diffuse [4,5]. Les CSSC pourraient être intégrés dans les grandes variétés de produits, par exemple sacs à main ou les vêtements, les applications intérieures et photovoltaïques intégrés aux bâtiments tels que les dispositifs de déploiement pour les murs des bâtiments ou des fenêtres [6,7]. Mais nombreux composants d'un CSSC doivent être optimisés.

Les résultats présentés dans ce chapitre sont relatifs aux études réalisées sur les paramètres affectant les performances des CSSC à base de la bixine. Ces paramètres découvrent pour augmenter la stabilité de la bixine, pour minimiser l'utilisation de l'élément métallique qui est de dioxyde de titane, pour l'élaboration de l'électrolyte à base de carbonate organique cyclique synthétisé selon le principe de la chimie vert, et pour le remplacement du platine par le

carbone. Nous essayons de contribuer à la production d'énergie à bas carbone. Pour se faire, nous avons consigné ces paramètres dans la Figure 5.1.

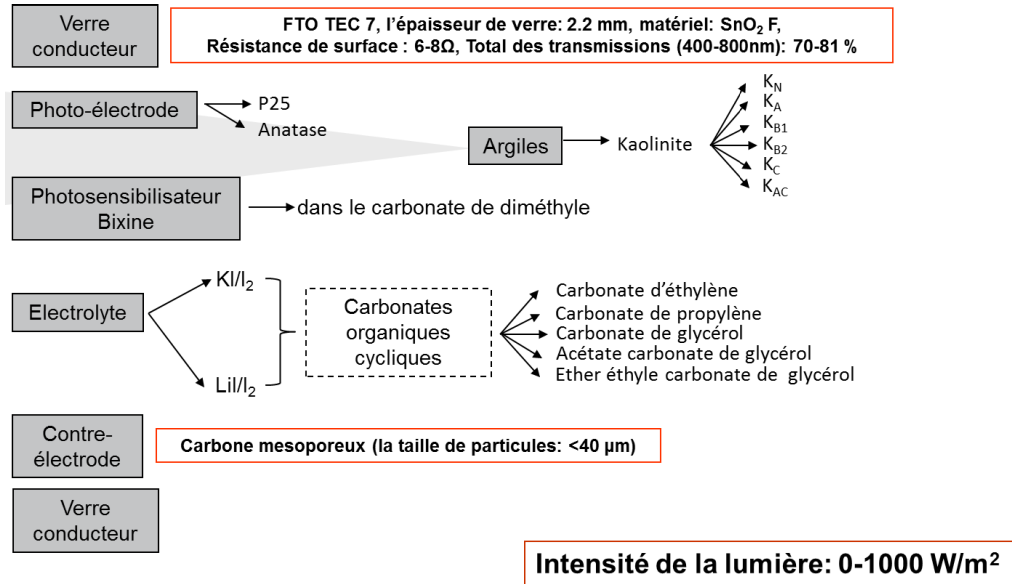


Figure 5.1: Les paramètres affectant les performances de la CSSB

La mesure de courant-tension (I-V) est la technique la plus importante et conventionnelle pour l'évaluation de la performance dans des dispositifs photovoltaïques CSSC. Un éclairage standard de masse d'air 1,5 global (AM 1,5 G) avec un éclairement énergétique de 100 mW/cm^2 est normalement utilisé pour la caractérisation I-V de CSSC. Les caractéristiques I-V sont contrôlées sous irradiation solaire en changeant la charge externe de charge nulle (conditions de court-circuit) à charge infinie (circuit ouvert). Cependant, il n'existe pas beaucoup des études systématiques sur les corrélations entre courant, tension et rendements avec les différentes intensités de la lumière.

Par conséquent, dans ces travaux, la caractéristique courant-tension DC de CSSB a été mesurée dans l'obscurité et sous intensité lumineuse différente (0-1000 W/m^2). La tension en circuit ouvert (*open circuit tension*/Voc) a été mesurée dans les conditions où il n'y a pas de charge externe connectée (le circuit est cassé ou ouvert). Le courant de court-circuit (*short circuit current*/Isc) a été mesuré à l'état lorsque la tension appliquée, V, est égale à zéro. Tandis que le rendement maximum a été calculé par l'Eq. 5.1. Ces résultats peuvent être utilisés comme

référence pour la comparaison des valeurs du I_{sc} , du V_{oc} et du rendement énergétique produits par les CSSB en élaborant les différents facteurs.

$$\text{Rendement énergétique (\%)} = [(V_{oc} \cdot I_{sc}) / \text{Intensité}] \cdot 100\% \quad (5.1)$$

2. Elaboration de la photo-électrode

2.1 Etude de corrélation entre les caractéristiques d'adsorption de la bixine sur la surface de TiO_2 avec les performances de la CSSB

Le semi-conducteur de TiO_2 est l'une des composantes principales dans une CSSB. Il a trois fonctions: (1) il offre la surface pour l'adsorption de la bixine, (2) fonctionne comme accepteur d'électrons pour la bixine excitée et (3) sert comme un conducteur d'électrons.

En fait, le film épais de nanoparticules de TiO_2 fournit des sites d'ancrage suffisants pour des molécules de colorant, qui excitent les électrons en absorbant les photons pour produire du courant électrique. Cette grande surface, cependant, favorise également le transfert d'électrons en arrière au niveau des parties du TiO_2 exposées au solvant, qui est considéré comme une limitation principale de l'efficacité de la cellule [8-10]. Bien que beaucoup d'efforts ont été faits dans la modification de la surface de TiO_2 pour réduire le degré de la recombinaison de charge interfaciale entre la surface de TiO_2 et l'électrolyte, très peu d'études décrivent la caractérisation d'adsorption du colorant sensibilisateur sur la surface du TiO_2 [11-13].

En considérant le processus de fabrication d'une CSSC, le processus d'adsorption de colorant est une étape déterminante de la vitesse en raison de la longue période d'adsorption. Le temps pour le processus de fabrication de CSSC pourra être réduit si l'adsorption du colorant est rapidement terminée. La concentration élevée de la solution de colorant a été trouvée pour accélérer l'adsorption de colorant. Ce qui peut expliquer combien la concentration optimale de la bixine peut être isolée sur la surface du TiO_2 . Le type de liaison entre adsorbant et adsorbat était également très important [11].

A cause de ces raisons, nous avons donc tout d'abord étudié les caractéristiques d'adsorption de la bixine sur la surface de TiO_2 . Nous avons

utilisé des TiO₂ commerciaux. Ce sont TiO₂ P25 et TiO₂ anatase. La quantité de bixine adsorbée sur les poudres de TiO₂ a été mesurée en fonction du temps, à partir de laquelle l'ordre et la constante d'adsorption sont évalués. Pour connaître la contribution du TiO₂ seul sur l'effet photovoltaïque, l'effet des caractéristiques d'adsorption TiO₂-bixine sur les performances de CSSB est également étudié.

2.1.1 Adsorption de la bixine sur la surface de TiO₂

Le Tableau 5.1 montre les valeurs calculées des paramètres d'adsorption selon le modèle de Freundlich et de Langmuir. Les calculs linéaires indiquent que les données d'équilibre pour l'adsorption de la bixine sur TiO₂ anatase ont suivi l'équation de Langmuir et Freundlich avec $r^2 > 0,90$. Cependant, la valeur de $1/n < 1$, a montré un meilleur ajustement par rapport à l'équation de Langmuir. Ce qui décrit le comportement interactif entre la bixine et TiO₂ anatase. L'adsorption maximale correspond à une monocouche saturée de molécules de bixine sur la surface TiO₂ anatase. Elle se fait avec une énergie constante. Il n'y a pas transmigration de bixine dans le plan de la surface de TiO₂ anatase. Ceci a également montré que l'adsorption de la bixine sur TiO₂ anatase est favorable à un processus sous contrôle chimique.

Par contre les résultats expérimentaux montrent que l'adsorption de la bixine sur TiO₂ P25 n'est pas en accord avec l'équation de Langmuir. Ce fait expérimental est indiqué par un coefficient de corrélation très faible et les valeurs de $1/n > 1$. Ce qui indique que l'adsorption multicouche de la bixine sur TiO₂ P25 avec les interactions entre les molécules de bixine sur des sites adjacents, est favorable à un processus sous contrôle physique.

Tableau 5.1: Isothermes d'adsorption de la bixine sur le TiO₂

Adsorbant	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
	K _F	1/n	r ²	K _L	q _m	r ²
TiO ₂ anatase	15,7	0,50	0,92	5,76	2,89	0,98
TiO ₂ P25	37,9	1,15	0,92	0,28	13,0	0,11

Les cinétiques d'adsorption k₁ et k₂ ont été calculés à partir de l'intersection des courbes correspondantes du log(q_e-q_t) par rapport à t et t/q_t vs. T. Les résultats

obtenus sont présentés dans le Tableau 5.2. Ainsi que les valeurs de coefficient de corrélation, q_{e1} et q_{e2} (calc.) et q_e (exp.). Comme on le voit dans ce tableau, les valeurs des coefficients de corrélation pour l'équation de vitesse de pseudo-deuxième ordre se sont avérés être plus élevées que celles de l'équation de pseudo-premier ordre.

Tableau 5.2 Paramètres cinétiques d'adsorption pour l'adsorption de la bixine sur le TiO_2

Adsorbant	q_e exp	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre			
		q_{e1}	$k_1 10^{-2}$	r^2	q_{e2}	H	k_2	r^2
TiO_2 anatase	1,60	1,25	0,18	0,85	1,56	6,56	2,70	0,99
TiO_2 P25	1,62	2,01	0,38	0,75	1,60	56,8	22,3	0,99

Les valeurs q_{e2} et q_e étaient également en accord avec le modèle pseudo-second ordre. Les résultats ont confirmé que le processus d'adsorption sur les deux adsorbants suit le modèle cinétique de pseudo-second ordre. L'adsorption de la bixine s'effectue plus rapidement sur TiO_2 P25 avec un facteur 10 par rapport à son adsorption sur TiO_2 anatase. L'agglomération par l'interaction bixine-bixine forme la multicouche d'adsorption. Selon ce modèle, deux réactions se produisent, le premier est rapide et atteint l'équilibre rapidement, la seconde est plus lente, ce qui peut durer longtemps.

2.1.2 Performances de BSSC à base de photo-électrode du TiO_2

Pour connaître les corrélations entre les caractéristiques d'adsorption de la bixine sur la surface de TiO_2 avec les performances de CSSB, les cellules ont été fabriquées en utilisant la méthode décrite dans le Chapitre II (partie 5.2). Selon les compositions dans une CSSB que nous avons fabriquées, nous allons utiliser les expressions TiO_2 -anatase/Bx/KI- I_2 +ACG/C et TiO_2 -P25/Bx/KI- I_2 +ACG/C respectivement pour désigner les cellules fabriquées à base du TiO_2 -anatase et celles fabriquées à base du TiO_2 -P25 dans la suite de l'exposé.

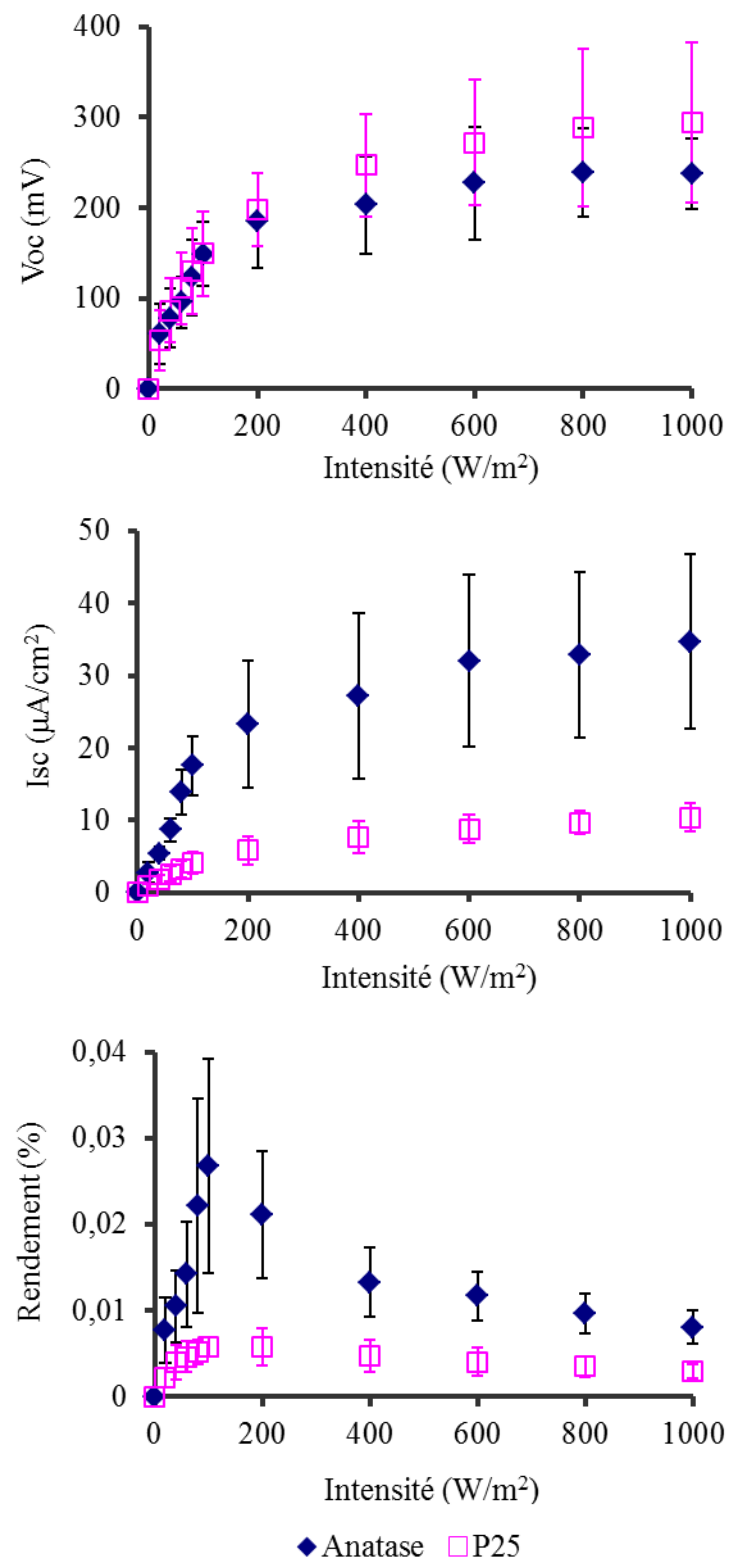


Figure 5.2: Les paramètres affectant les performances de la CSSB avec les différents de TiO_2

La Figure 5.2 montre que la Voc et l'Is_c évoluent logarithmiquement en fonction de l'augmentation de l'intensité lumineuse. La Voc de TiO₂-anatase/Bx/KI-I₂+ACG/C est légèrement inférieure à celle de TiO₂-P25/Bx/KI-I₂+ACG/C. Cependant, Is_c de TiO₂-anatase/Bx/KI-I₂+ACG/C est plus élevée que celle de TiO₂-P25/Bx/KI-I₂+ACG/C. Ces résultats ont des corrélations avec les différentes caractéristiques d'adsorption de la bixine sur TiO₂ P25 et TiO₂ anatase que nous avons rapporté précédemment.

Lee *et al.* [12] ont rapporté que l'augmentation d'Is_c est liée avec une quantité croissante du colorant adsorbé dans la couverture monocouche, tandis que la Voc est à peine influencée par la monture du colorant adsorbé. Le dépôt en multicouches de la bixine sur la surface afin d'augmenter l'absorption de lumière n'est pas un avantage, puisque les couches de colorant externe n'agissent que comme des filtres de lumière, sans aucune contribution à l'injection des électrons de la bixine à la bande de conduction de la photo-électrode. Avec la diminution de la distance du colorant à la surface, le taux d'injection des électrons est augmenté. Le taux peut être encore accéléré lorsque le système- π du colorant dans l'état excité peut être délocalisé dans la semi-cond photo-électrode. Il est prévu que TiO₂-P25/Bx/KI-I₂+ACG/C présente les photocourants plus faibles en dépit de chargement de la bixine plus élevée. Dans ces travaux, le rendement photovoltaïque est quasiment identique quelle que soit la cinétique d'adsorption.

Pour ces raisons, TiO₂-anatase/Bx/KI-I₂+ACG/C a une efficacité maximale supérieure par rapport à TiO₂-P25/Bx/KI-I₂+ACG/C. Bien que la couche de TiO₂ avec une grande surface est d'importance à l'efficacité de conversion d'énergie de photons en électricité, car il améliore le chargement de colorant et de l'absorption de la lumière, la chimisorption avec couverture monocouche sera une grande importance pour obtenir une efficacité maximale plus élevée.

La structure cristalline de TiO₂ joue également un rôle dans la conception des DSSC les plus efficaces. La Figure 5.3 montre les diagrammes de DRX TiO₂ anatase et TiO₂ P25. A base de ce diagramme, TiO₂ P25 commercial contient 81,37% d'anatase et 18,63% de rutile en pourcentages relatifs. L'anatase est la forme polymorphe cristalline préférée pour une utilisation dans DSSC en partie due à la différence dans le potentiel de bande plate anatase et de rutile. Car la

bande de conduction anatase est de 0,2 V plus négatif que celle de rutile. Une tension photoélectrique maximale plus élevée peut être obtenue sur l'anatase que le rutile si le même médiateur d'oxydoréduction est employé. Kambe *et al.* [14] ont montré que le coefficient de diffusion des électrons de bande de conduction dans le rutile est nettement plus faible que celui dans l'anatase.

Bien que TiO_2 P25 commercial ait été utilisé pour la fabrication à grande échelle de la pâte de TiO_2 en raison de sa procédure de préparation simple, cependant, il y a plusieurs inconvénients pour P25 tels que la faible surface de poudre de P25 et la mauvaise connectivité entre les particules dans le film en utilisant la pâte tradition P25 sans modification [15].

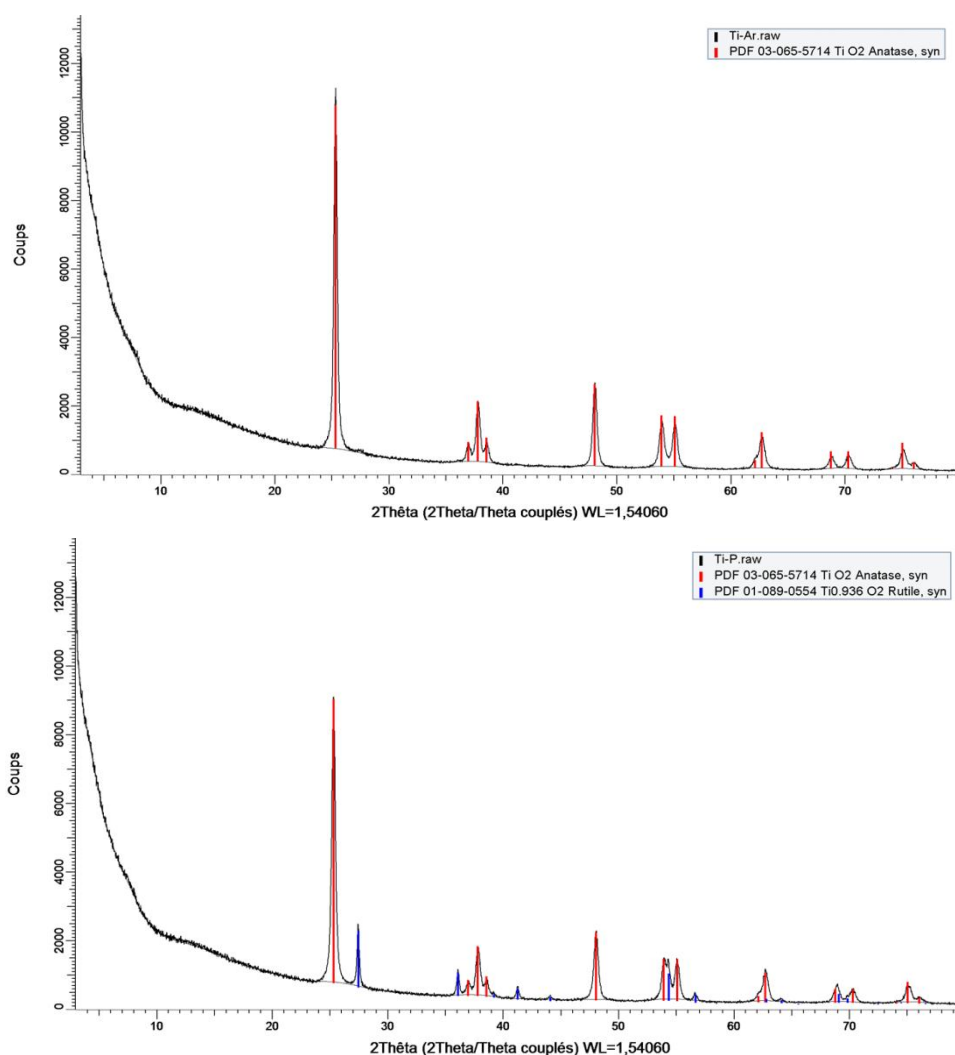


Figure 5.3: Les diagrammes de DRX de TiO_2 anatase et TiO_2 P25

Les deux TiO_2 -anatase/Bx/KI-I₂+ACG/C et TiO_2 -P25/Bx/KI-I₂+ACG/C montrent le rendement énergétique maximal le plus élevé sous 100 W/m² illumination. Dans cette condition, TiO_2 -anatase/Bx/KI-I₂+ACG/C et TiO_2 -P25/Bx/KI-I₂+ACG/C présentent le rendement énergétique maximal (0,027±0,012)% et (0,006±0,001)% respectivement. La température est un paramètre important dans le comportement des cellules. L'augmentation de la température avec un éclairage fixe entraîne une diminution nette de la Voc et Isc, ainsi qu'une diminution du rendement. Cependant, la diminution de la tension change beaucoup plus que le courant.

2.2 Electrode à base de TiO_2 /kaolinite

Dans les dernières années, les argiles sont utilisées en tant que un des additifs dans une CSSC. Les argiles naturelles et les argiles modifiées ont été utilisées pour solidifier un électrolyte liquide et induire une diffusion de la lumière. Ce qui contribue à augmenter en général l'absorption de la lumière, en particulier dans la région rouge [16-21]. En 2011, Saelim *et al.* [22] ont constaté que la bentonite naturelle peut être utilisée pour remplacer une partie de TiO_2 comme électrode dans une CSSC. Cependant les résultats de l'électrode de TiO_2 /bentonite ont montré une efficacité inférieure par rapport à ceux de l'électrode de TiO_2 pur.

Dans ces travaux, nous avons utilisé la kaolinite, une des argiles qui est disponible en abondance dans cette application dans les CSSB. Le TiO_2 /kaolinite a été préparé comme photo-électrode pour adsorber efficacement la bixine. Dans ce système, la kaolinite a également un rôle important. Elle doit accroître la photostabilité de la bixine. Ce sont ces deux objectifs d'application de la kaolinite que nous visions dans nos travaux: (1) A savoir sont augmenter la stabilité de la bixine et (2) diminuer l'utilisation de l'électrode à base des métaux en améliorant les performances de CSSB. Evidemment, nous étudions également la corrélation entre les caractéristiques d'adsorption de la bixine sur les kaolinites et les performances des CSSB basées sur TiO_2 /kaolinite comme photo-électrode.

Rappelons les résultats sur les propriétés de surface de la kaolinite traitée, la métakaolinite desaluminée (KCB2) ont certaines avantages par rapport à KN, KA, KB1, KB2 et KC (Chapitre IV):

- (1) Elle a la surface spécifique BET 124,33 m²/g, 16 fois plus grande que la kaolinite naturelle (7,6505 m²/g).
- (2) Elle a aussi le rapport de Si/Al le plus élevé (2,06), 2 fois plus grand que la kaolinite naturelle (1,26).
- (3) D'après l'analyse par spectrophotométrie UV-Vis, seul le spectre de bixine après adsorption sur la KCB2 présente un déplacement légèrement rouge dans les régions visibles par rapport à autres kaolinites activées.

Nous avons donc tout d'abord utilisé KCB2 dans la photo-électrode de TiO₂ anatase et essayer de savoir les effets de concentration (cela a impact sur le rapport du Ti/Si) de la kaolinite utilisée dans la photo-électrode de dioxyde de titane. Pour chaque concentration, nous allons utiliser les expressions TiO₂+3%KCB2/Bx/KI-I₂+ACG/C, TiO₂+5%KCB2/Bx/KI-I₂+ACG/C, TiO₂+7%KCB2/Bx/KI-I₂+ACG/C, et TiO₂+10%KCB2/Bx/KI-I₂+ACG/C pour l'utilisation de 3, 5, 7 et 10% de KCB2 respectivement dans la pâte de TiO₂ anatase.

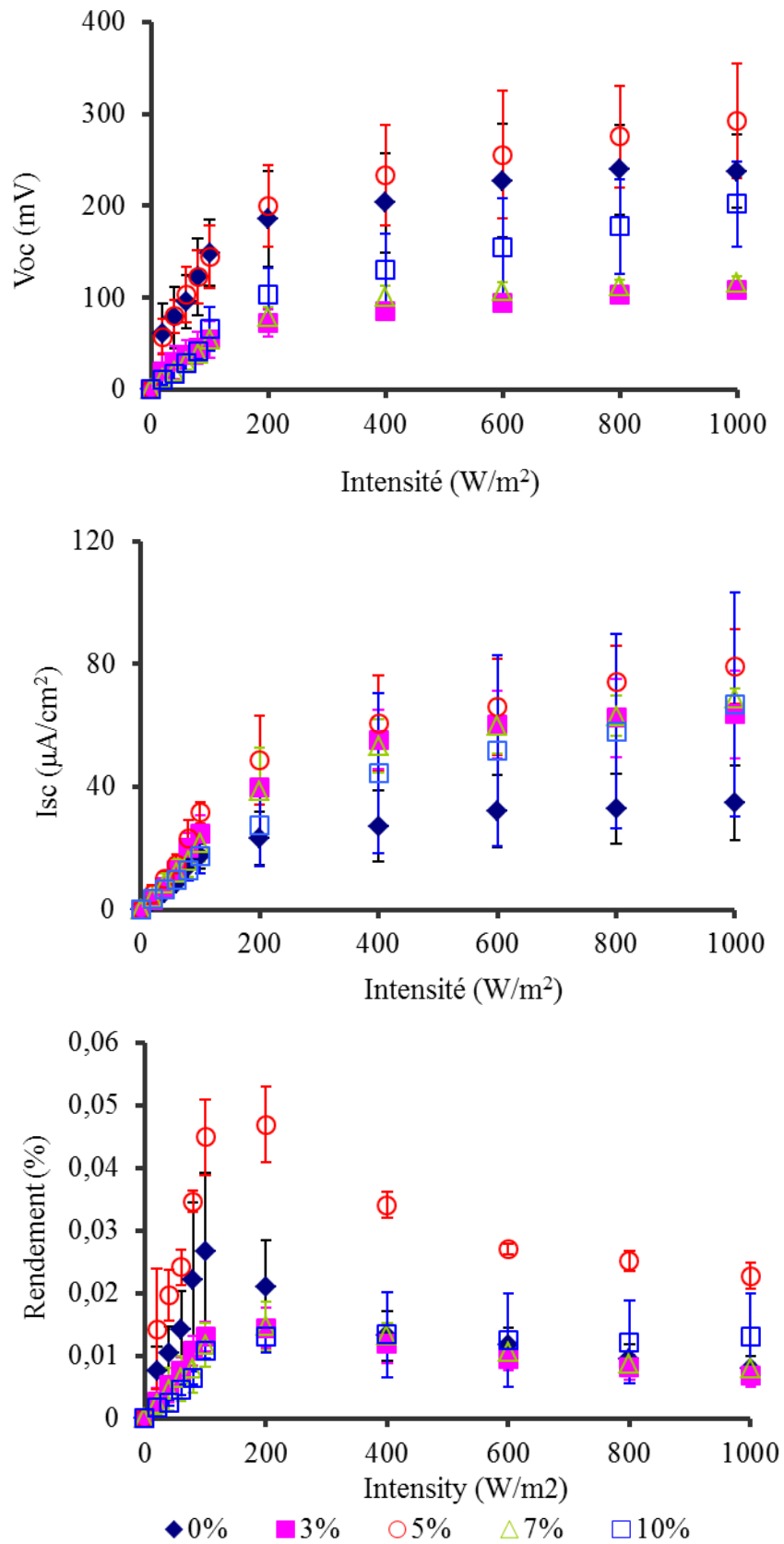


Figure 5.4: Les paramètres affectant les performances de la BSSC en utilisant les électrodes TiO₂ anatase-KCB2 avec les différentes concentrations de KCB2

La Figure 5.4 montre que KCB2 joue un rôle important sur les performances des CSSB. Il observe le même motif de courbe en utilisation de photo-électrode à partir de TiO_2 pur. La V_{oc} et l' I_{sc} produites par ces CSSB évaluent également logarithmiquement en fonction de l'augmentation de l'intensité lumineuse. Les V_{oc} sont à peine influencées par la monture du colorant adsorbé [12]. $\text{TiO}_2+5\%\text{KCB2/Bx/KI-I}_2+\text{ACG/C}$ a V_{oc} le plus élevée. Ce qui montre que 5% de KCB2 ajoutée dans la pâte de photo-électrode est la concentration optimale de l'utilisation de KCB2 dans ces travaux. L'utilisation de 3% de KCB2 diminue la V_{oc} . Ces résultats sont en accord avec ceux de Lee *et al.* [12] qui ont signalé que la V_{oc} est à peine influencée par la monture du colorant adsorbé. Par ailleurs, l'utilisation de plus de 5% de KCB2 diminue également la V_{oc} en raison des propriétés d'isolation de kaolinite, dans ce cas, KCB2.

Globalement, l'intervenir de KBC2 dans la photo-électrode de TiO_2 a un effet significatif effet sur l'augmentation d' I_{sc} . $\text{TiO}_2+3\%\text{KCB2/Bx/KI-I}_2+\text{ACG/C}$, $\text{TiO}_2+5\%\text{KCB2/Bx/KI-I}_2+\text{ACG/C}$, $\text{TiO}_2+7\%\text{KCB2/Bx/KI-I}_2+\text{ACG/C}$, et $\text{TiO}_2+10\%\text{KCB2/Bx/KI-I}_2+\text{ACG/C}$ montrent des I_{sc} plus élevées par rapport à celle de $\text{TiO}_2\text{-anatase/Bx/KI-I}_2+\text{ACG/C}$. Ce qui peut être lié à la surface spécifique de KCB2 ($124 \text{ m}^2/\text{g}$) qui est beaucoup plus grande que celle de TiO_2 anatase ($55 \text{ m}^2/\text{g}$). La présence de la kaolinite dans cette photo-électrode peut augmenter la bixine adsorbée. Cependant, l'augmentation de pourcentage de la KCB2 déclenche d' I_{sc} . En raison de propriétés d'isolation de SiO_2 et Al_2O_3 , ils peuvent fonctionner comme une barrière à l'énergie en supprimer la recharge. Ce qui va diminuer l'interaction entre les électrons photo-excités de la bixine dans l'électrode semi-conductrice de TiO_2 et les ions d'électrolyte [17,18,22].

Les $\text{TiO}_2+3\%\text{KCB2/Bx/KI-I}_2+\text{ACG/C}$, $\text{TiO}_2+5\%\text{KCB2/Bx/KI-I}_2+\text{ACG/C}$, $\text{TiO}_2+7\%\text{KCB2/Bx/KI-I}_2+\text{ACG/C}$, et $\text{TiO}_2+10\%\text{KCB2/Bx/KI-I}_2+\text{ACG/C}$ montrent l'efficacité maximale la plus élevée sous 200 W/m^2 illumination. Cette intensité d'illumination est plus haute que celle de $\text{TiO}_2\text{-anatase/Bx/KI-I}_2+\text{ACG/C}$. Ce qui indique que l'énergie nécessaire pour le processus d'excitation d'électrons de la bixine dans les photo-électrodes $\text{TiO}_2+\text{KCB2}$ est plus élevée que celle dans la photo-électrode TiO_2 pur.

Dans ces conditions, TiO_2 -anatase/Bx/KI-I₂+ACG/C, et TiO_2 +3%KCB2/Bx/KI-I₂+ACG/C, TiO_2 +5%KCB2/Bx/KI-I₂+ACG/C, TiO_2 +7%KCB2/Bx/KI-I₂+ACG/C, et TiO_2 +10%KCB2/Bx/KI-I₂+ACG/C présentent l'efficacité maximale $(0,021 \pm 0,007)\%$, $(0,014 \pm 0,003)\%$, $(0,050 \pm 0,006)\%$, $(0,015 \pm 0,004)\%$ et $(0,013 \pm 0,002)\%$ respectivement. L'augmentation de la température avec un éclairage fixe entraîne une augmentation de Voc et Isc, mais diminue le rendement. Sous 100 W/m² de l'intensité de la lumière, le rendement obtenu par TiO_2 +5%KCB2/Bx/KI-I₂+ACG/C est également plus élevé que ceci de TiO_2 -anatase/Bx/KI-I₂+ACG/C.

Pour prouver le rôle de la surface spécifique, le rapport Si/Al et le spectre de bixine après adsorption, nous avons également fabriqué les cellules en utilisant 5% KN, KA, KB1, KB2 et KC séparément dans la photoanode de TiO_2 anatase. Ces résultats sont présentés dans la Figure 6.5. Dans la discussion suivante, nous allons utiliser les expressions TiO_2 +5%KN/Bx/KI-I₂+ACG/C, TiO_2 +5%KA/Bx/KI-I₂+ACG/C, TiO_2 +5%KB1/Bx/KI-I₂+ACG/C, TiO_2 +5%KB2/Bx/KI-I₂+ACG/C et TiO_2 +5%KC/Bx/KI-I₂+ACG/C pour l'utilisation de KN, KA, KB1, KB2 et KC respectivement dans la pâte de TiO_2 anatase.

La Figure 5.5 montre que Voc, Isc et rendement de conversion d'énergie produit par TiO_2 +5%KN/Bx/KI-I₂+ACG/C, TiO_2 +5%KA/Bx/KI-I₂+ACG/C, TiO_2 +5%KB1/Bx/KI-I₂+ACG/C, TiO_2 +5%KB2/Bx/KI-I₂+ACG/C et TiO_2 +5%KC/Bx/KI-I₂+ACG/C sont beaucoup faibles que ceux produits par TiO_2 +5%KCB2/Bx/KI-I₂+ACG/C. Ces résultats ont montré une relation correcte avec Saelim *et al.* [22]. Le traitement de la kaolinite par l'acide et l'alcaline n'améliore pas significativement les propriétés de surface et l'organisation de structurale de kaolinites. Bien que KB1 et KB2 montrent une forte affinité d'adsorption pour la bixine, mais il se produit un déplacement de spectres de la bixine vers le bleu après adsorption.

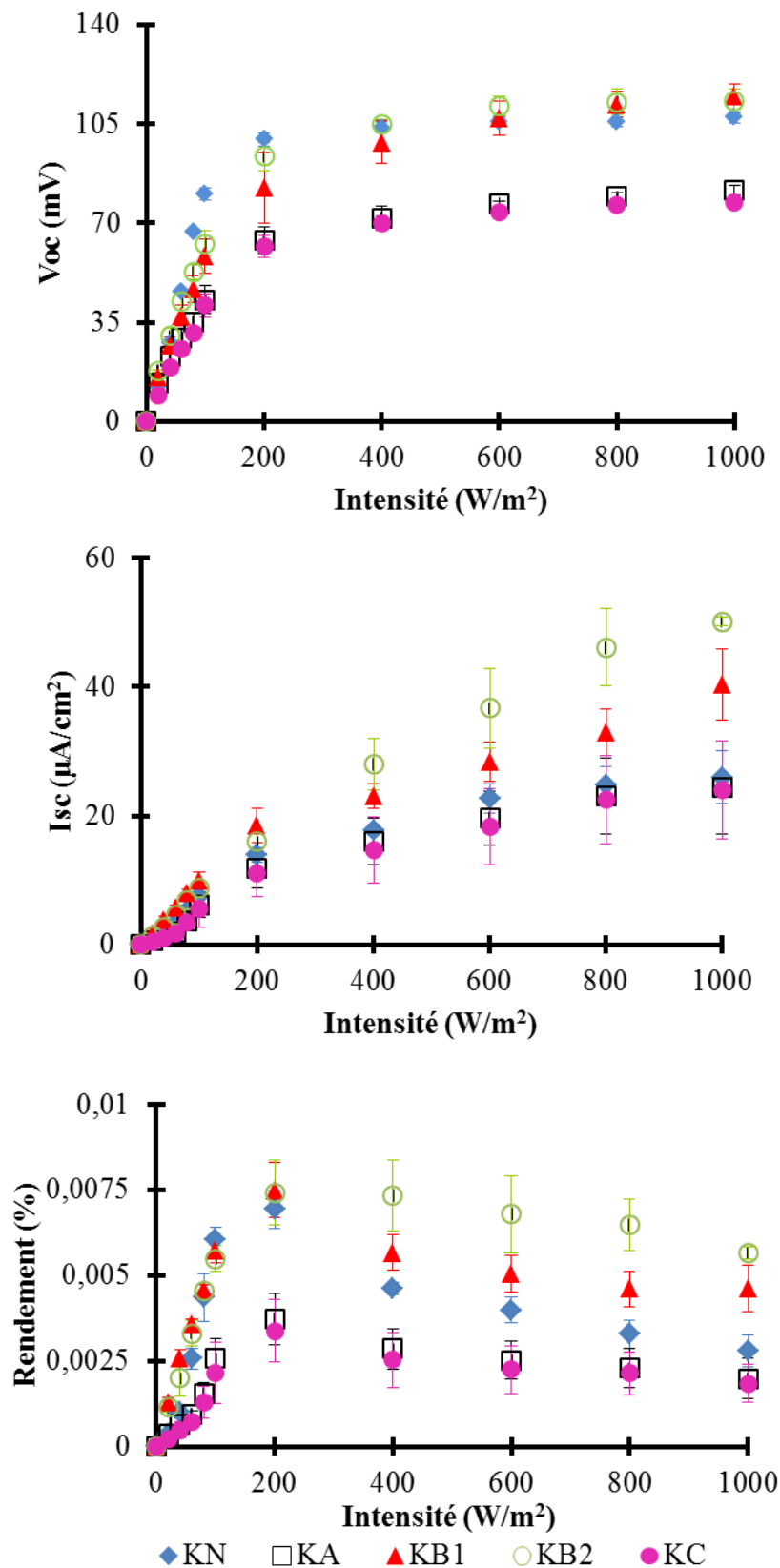


Figure 5.5: Les paramètres affectant les performances de la CSSB en utilisant les électrodes TiO_2 anatase avec 5% de différentes kaolinites

Les CSSB fabriquées avec la photo-électrode de TiO_2 modifiée par KN, KA, KB1, KB2 et KC montrent les rendements énergétiques les plus élevées sous 200 W/m^2 d'illumination. Les rendement énergétiques évaluées à $(0,0069 \pm 0,0006)\%$, $(0,0037 \pm 0,0007)\%$, $(0,0075 \pm 0,0008)\%$, $(0,0074 \pm 0,0009)\%$ et $(0,0034 \pm 0,0009)\%$ respectivement pour $\text{TiO}_2 + 5\% \text{KN/Bx/KI-I}_2 + \text{ACG/C}$, $\text{TiO}_2 + 5\% \text{KA/Bx/KI-I}_2 + \text{ACG/C}$, $\text{TiO}_2 + 5\% \text{KB1/Bx/KI-I}_2 + \text{ACG/C}$, $\text{TiO}_2 + 5\% \text{KB2/Bx/KI-I}_2 + \text{ACG/C}$ et $\text{TiO}_2 + 5\% \text{KC/Bx/KI-I}_2 + \text{ACG/C}$. Des corrélations linéaires sont établies entre la surface spécifique et rapport du Si/Al avec les performances de BSSC.

3. Effet de l'électrolyte

3.1 Elaboration de couple redox

Un couple redox est un élément clé dans l'électrolyte liquide. Ses fonctions concernent la régénération du colorant et le transport de charge entre les deux électrodes, en jouant un rôle crucial dans la détermination de la performance photovoltaïque de CSSC. Un couple redox idéal doit essentiellement répondre aux exigences de la manière, à savoir [23]:

- (1) Le potentiel redox d'un couple redox doit être moins négatif que le niveau d'oxydation d'une molécule de colorant
- (2) Une cinétique lente de recombinaison d'électrons à l'interface.
- (3) L'absorption de la lumière visible doit être négligeable.
- (4) Il doit avoir la cinétique de transfert d'électrons rapide.
- (5) Il doit avoir les bonnes propriétés de diffusion pour éviter les limitations de transport-masse en particulier sous irradiation plus élevée.
- (6) Il doit avoir une bonne stabilité photochimique.

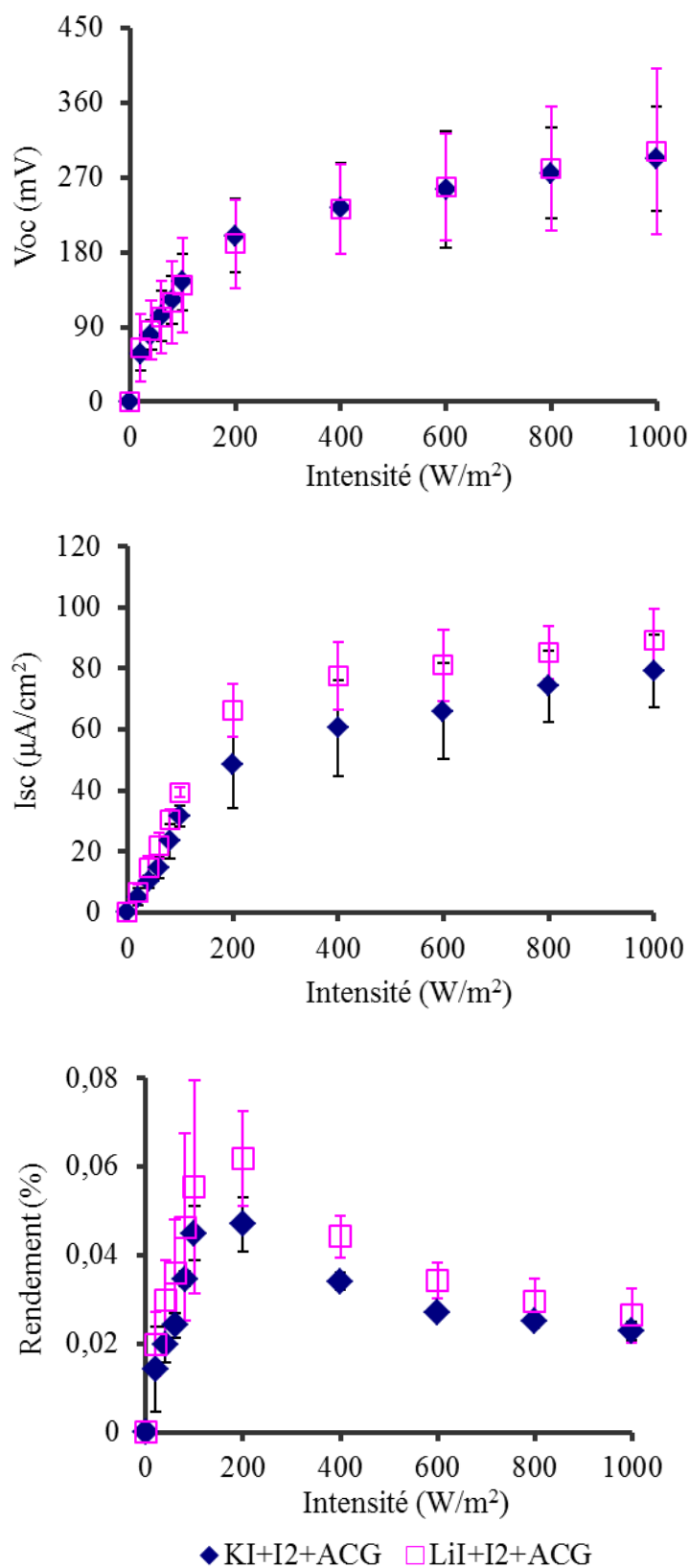


Figure 5.6: Les paramètres affectant les performances de la CSSB en utilisant les différents couples d'électrolytes à base de l'acétate de carbonate de glycérol (ACG)

L'iodure/triiodure (I^-/I_3^-) a été utilisé comme un couple redox au début des travaux de la recherche de CSSC. Il a prouvé être l'un des couples redox plus polyvalents. Dans l'ensemble, le couple iodure/triiodure a une bonne solubilité, n'absorbe pas trop la lumière, a un potentiel redox approprié, et permet la régénération rapide de colorant. Jusqu'à présent, les rendements énergétiques obtenus après utilisation de ce couple redox sont élevés et en même temps, il a une bonne stabilité à long terme [23-26].

Dans nos travaux, nous comparons les couples redox à base de LiI et KI. Ces comparaisons de performances de $TiO_2+5\%KB2/Bx/KI-I_2+ACG/C$ et $TiO_2+5\%KB2/Bx/LiI-I_2+ACG/C$ sont présentées dans la Figure 6.6. Sous les intensités lumineuses différentes, $TiO_2+5\%KB2/Bx/KI-I_2+ACG/C$ et $TiO_2+5\%KB2/Bx/LiI-I_2+ACG/C$ produisent la même valeur de Voc, mais $TiO_2+5\%KB2/Bx/LiI-I_2+ACG/C$ montre l'Isc supérieure par rapport à celle de $TiO_2+5\%KB2/Bx/KI-I_2+ACG/C$. Envisager avec la plus petite taille de particule de LiI qui provoquent son coefficient de diffusion supérieur par rapport à KI.

Les travaux de Tsai *et al.* [26] ont rapporté que LiI permet d'améliorer l'Isc. Cette molécule se décompose en Li^+ lors qu'il est adsorbé sur la surface du TiO_2 en attirant les électrons de la bande de conduction. Nos résultats montrent que le couple redox à base du LiI peut améliorer les performances de CSSB avec le rendement $(0,062 \pm 0,010)\%$, plus élevé que ceux de CSSB fabriquées avec le couple redox à base du KI $(0,050 \pm 0,006)\%$.

3.2 Elaboration de carbonates organiques cycliques

Les problèmes potentiels liés aux électrolytes liquides tels que la volatilisation de solvants organiques, sont considérés comme une partie des facteurs critiques qui limitent la performance à long terme et l'utilisation pratique de la CSSC. Un électrolyte liquide doit être stable chimiquement, avoir une faible viscosité afin de minimiser les problèmes de transport et un point d'ébullition assez élevé ($> 80^\circ C$). Les solvants employés doivent être compatibles avec le couple redox, et ne pas dissoudre le colorant ou tout autre composant de la cellule [27].

En particulier, les électrolytes polymères en gel jouent un rôle important parce qu'ils sont en mesure de combiner les propriétés positives des électrolytes liquides et solides en ce qui concerne la conductivité et la sécurité. Les électrolytes polymères gel sont généralement constitués d'une matrice polymère, dans laquelle un électrolyte liquide est immobilisé. Ainsi, les fuites des composants d'électrolytes liquides inflammables et volatils peuvent être évitées. En outre, les électrolytes polymères gel en raison de la stabilité mécanique et une flexibilité de forme sont favorisés dans la production de film mince simple comme ceux exigés dans les dispositifs électroniques des CSSC [26,27,28].

Des monomères à base de carbonates cycliques comme le carbonate d'éthylène (EC), solvant couramment utilisée dans des batteries au lithium-ion [29] constituent des matrices avancées pour les électrolytes polymères gel dans une CSSC. Les électrolytes gélifiés utilisés dans les batteries au lithium-ion polymère sont considérés comme un électrolyte organique immobilisé avec un polymère de poids moléculaire élevé [30].

Dans les électrolytes, l'efficacité du transport d'électrons au système redox dépend principalement des interactions entre ses composants, qui peuvent être assez complexes. Les interactions d'intérêt comprennent ceux du sous-système solvant-sel et, en particulier, les diverses interactions entre les solvants électrolytiques avec le sel conducteur.

Dans ces travaux, nous avons examiné les monomères des carbonates organiques cycliques telles que le carbonate d'éthylène (CE), le carbonate de propylène (CP), le carbonate de glycérol (CG), l'acétate de carbonate de glycérol (ACG), et l'éther éthylique de carbonate de glycérol (ECG). Ils sont utilisés comme les solvants gélifiants dans l'électrolyte sans les autres additifs. Les carbonates organiques cycliques contiennent des liaisons C-O insaturées, des groupes carbonates cycliques participent facilement à la formation d'entités chimiques d'une plus grande stabilité, et à la génération in situ de l'électrolyte en gel. En plus de leur faible (éco) toxicité, ils ont aussi le point d'ébullition élevée (plus de 300°C), qui augure leur stabilité thermique. En ce qui concerne leur polarité, ces carbonates organiques cycliques appartiennent à une classe de solvants hautement polaires aprotiques, ce qui ne semble pas provoquer la

désorption et dégradation de la bixine adsorbée à la surface de photo-électrode. En vertu des valeurs élevées de leurs constants diélectriques, ils sont capables de solvater les sels de lithium [31]. Cette solvation affecte fortement les modes d'étirement et de flexion des groupes C=O, O-C-O and C-O-C des solvants [32]. La réaction d'un carbonate organique cyclique à la surface de lithium est présentée dans la Figure 5.7 [31].

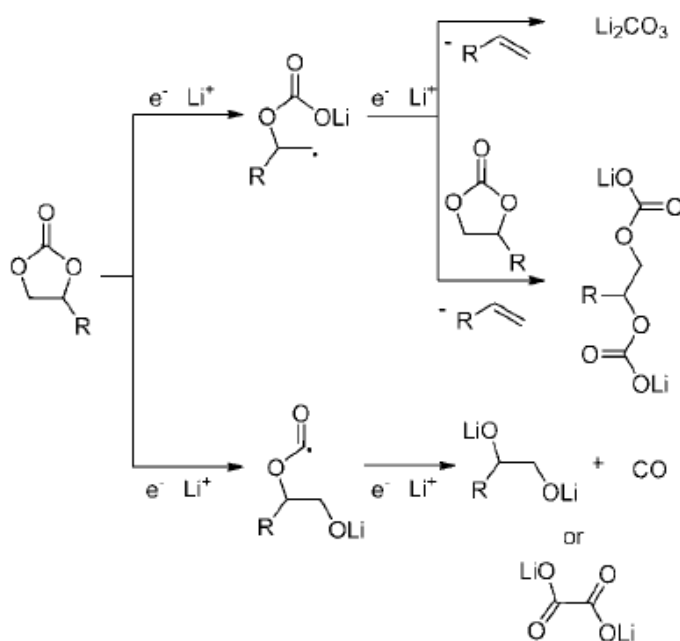


Figure 5.7: Réaction d'un carbonate organique cyclique à la surface de lithium [31]

Nos résultats signalent que l'utilisation de l'ACG comme le solvant gélifiant dans l'électrolyte à base du LiI dans la CSSB produit le rendement le plus élevée par rapport aux autres carbonates organiques cycliques. Les rendements énergétiques enregistrés sont $(0,002 \pm 0,001)\%$, $(0,012 \pm 0,003)\%$, $(0,009 \pm 0,002)\%$, $(0,062 \pm 0,010)\%$, $(0,013 \pm 0,003)\%$ sous 200 W/m^2 de la lumière respectivement pour le CE, CP, CG, ACG, et ECG.

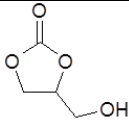
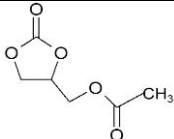
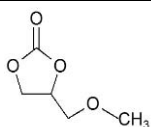

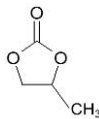
En considérant leurs propriétés physiques et chimiques présentés dans la Tableau 5.3, ces rendements trouvés à être moins dépendant à la constante diélectrique et la viscosité. Bien que la constante diélectrique de l'ACG est plus faible que les autres carbonates organiques cycliques utilisées dans ces travaux, et

sa viscosité est le plus élevé, l'utilisation de l'ACG comme le solvant pour LiI présente la plus élevée de rendement de conversion d'énergie de CSSB.

En raison de fonction d'ester dans la structure chimique de l'ACG, il possède de moment dipolaire la plus élevée qui conduit généralement à l'augmentation de la permittivité, la viscosité, et le potentiel relatif d'oxydation. Bien que la conductivité électrolytique de sels de lithium diminue en raison de l'augmentation de la viscosité, l'efficacité de cycle de lithium est toujours renforcée par la bonne formation de l'électrolyte solide aux interphases (*solid electrolyte interphases/SEI*) par l'ACG sur la surface de la contre-électrode de carbone. Petibon *et al.* [33,34] ont montré que la résistivité et la stabilité du film de SEI est grandement créé par la présence de groupes esters. Par ailleurs, la structure de l'ACG couple une partie acyl représentée par $\text{CH}_3\text{-C=O}$ et une partie cyclocarbonate. Selon des travaux développés dans les batteries au Li, la partie acyl est une composante structurale majeure autant que la partie cyclocarbonate très polaire pour complexer les minéraux.

Nous avons donc optimisé les CSSB fabriquées avec ACG en optimisant les différentes compositions (en ratio du mol) de LiI/I₂ dans l'ACG. Ses résultats sont présentés dans la Figure 5.7. Dans la discussion suivante, nous allons utiliser les expressions $\text{TiO}_2+5\%\text{KCB2/Bx/LiI-I}_2+\text{ACG-1/C}$, $\text{TiO}_2+5\%\text{KCB2/Bx/LiI-I}_2+\text{ACG-2/C}$ et $\text{TiO}_2+5\%\text{KCB2/Bx/LiI-I}_2+\text{ACG-3/C}$ pour l'utilisation de 350:1, 250:1, et 150:1 en ratio de mol de LiI:I₂ dans l'ACG.

Tableau 5.3: Propriétés physiques et chimiques des carbonates organiques cycliques [31,35-39]

Carbonates Organiques	Glycériques			Ethyléniques	
	Carbonate de glycérol (CG)	Acétate de carbonate de glycérol (ACG)	Ether éthylique de carbonate de glycérol (ECG)	Carbonate d'éthylène (CE)	Carbonate de propylène (CP)
Structure chimique					
Numéro de CAS	931-40-8	1607-31-4	307947-19-5	96-49-1	108-32-7
Masse molaire (g/mol)	118,09	160	146	88,06	102,09
Densité à 25°C (g/cm ³)	1,390	1,296	1,160	1,338	1,200
Moment dipolaire μ (D)	5,45	6,19	4,36	4,87	4,98
Point de diffusion (°C)	-66,7	-62,5	-88,6	36,4	-48,8
Point d'ébullition à 760 mmHg (°C)	351	330	302	248	242
Point d'éclair (°C)	156	167	91	160	135
Constante diélectrique ϵ	121,8	47,8	92,1	89,78	66,14
Viscosité à 25°C (cP)	50,4	45,7	7,1	2,56	2,5
Viscosité à 40°C (cP)	24,7	22,1	4,9	1,95	1,86
Solubilité dans l'eau	Miscible	14g/100g	ND	Infinie	25g/100g
Hygroscopicité (absorption d'eau) (25°C, Hr=60%)	5g/100g	1,2g/100g	0,95g/100g	ND	<8,3g/100g
Paramètres de solubilité					

CHAPITRE V Elaboration des paramètres affectant les performances de la cellule solaire sensibilisée par la bixine (CSSB)

(Hansen)					
δ	34,8	26,5	25,2	29,6	27,3
δD	19,5	19,1	18,3	19,4	20,0
δP	26	16,1	14,2	21,7	18,0
δH	12,5	8,9	9,9	5,1	4,1
Biodégradabilité (%) (norme OECD 301B)	90,8	88	ND	90	85,6 \pm 2

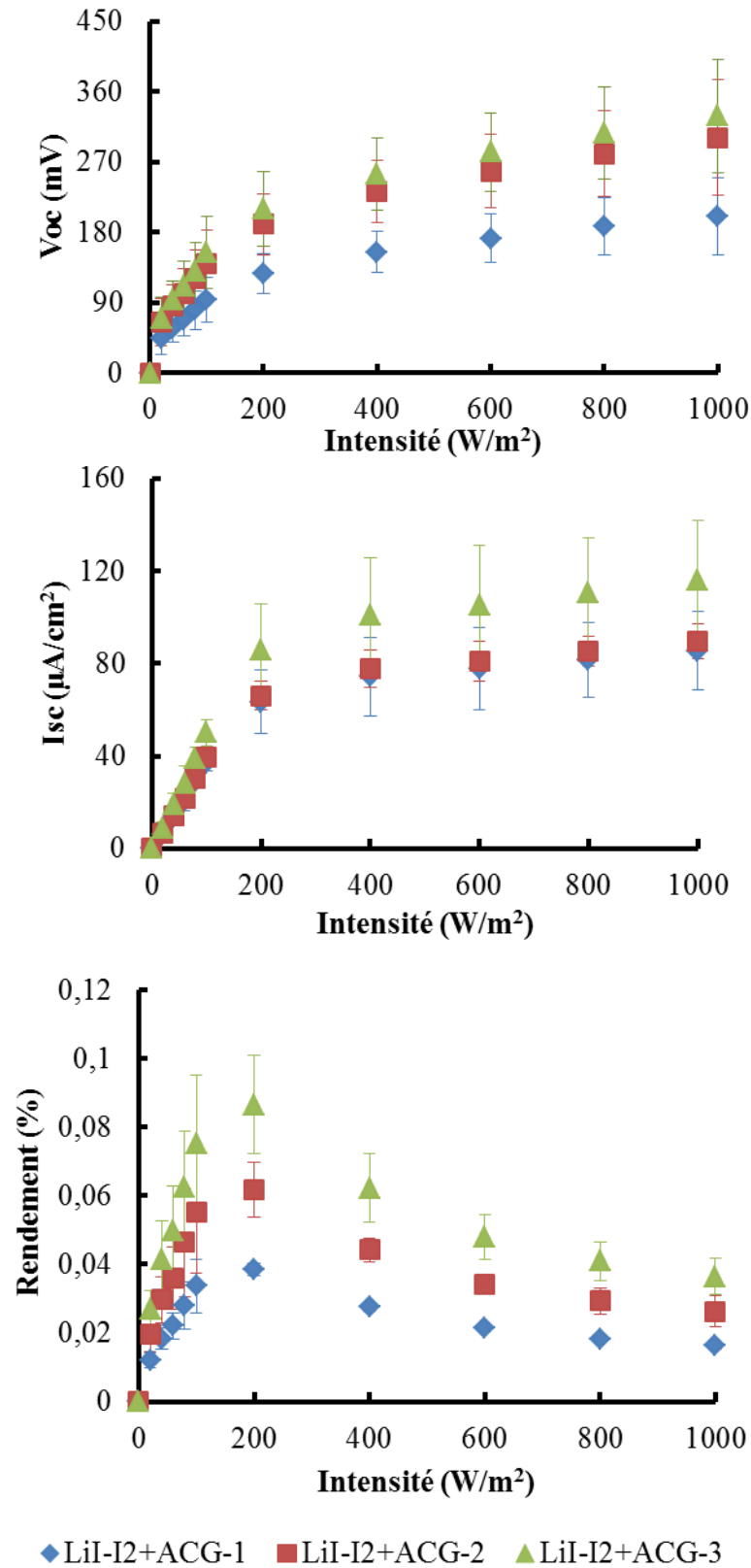


Figure 5.7: Les paramètres affectant les performances de la CSSB en utilisant le couple électrolyte à base du LiI dans les différentes compositions

La Figure 5.7 montre que la concentration de LiI dans l'électrolyte a une grande influence sur la performance de CSSB. Une diminution de I_{sc} et V_{oc} a été observée par l'utilisation d'un plus grand pourcentage LiI. Cela peut être dû à la formation de paires d'ions et des sites de réticulation qui entravent le mouvement des ions dans l'ACG et de réduire la mobilité ionique [40]. Sous 200 W/m^2 de l'intensité de la lumière, $\text{TiO}_2+5\%\text{KCB2/Bx/LiI-I}_2+\text{ACG-1/C}$, $\text{TiO}_2+5\%\text{KCB2/Bx/LiI-I}_2+\text{ACG-2/C}$ et $\text{TiO}_2+5\%\text{KCB2/Bx/LiI-I}_2+\text{ACG-3/C}$ produisent le rendement $(0,039\pm0,002)\%$, $(0,062\pm0,008)\%$, et $(0,086\pm0,014)\%$ respectivement.

En résumé, ces résultats sont acceptables dans les CSSC utilisant colorants naturels. La possibilité de remplacer une partie de TiO_2 par la kaolinite peut amener à réduire considérablement le coût de TiO_2 utilisés. En outre, une composition d'électrolyte approprié, qui a permis d'augmenter la V_{oc} et I_{sc} , a été identifiée. Les moyens d'améliorer l'efficacité CSSC de l'électrode de $\text{TiO}_2/\text{kaolinite}$ doivent être examinés dans des études ultérieures en optimisant de rapport molaire Ti:Si et le réglage du procédé de préparation du semi-conducteur de l'électrode.

La méthode *doctor blading*, qui est couramment utilisée pour préparer le film d'électrode de semi-conducteur pour les CSSC, fourni un contact modéré entre les matériaux $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ et le verre FTO conducteur [18]. Par conséquent, d'autres méthodes qui permettent un meilleur contact entre le mélange de $\text{TiO}_2/\text{kaolinite}$ et le verre FTO, comme *spin-coating* et de l'électro-dépôt, sont d'un grand intérêt pour les travaux futurs pour préparer le film $\text{TiO}_2/\text{kaolinite}$ sur un verre conducteur.

4. Stabilité et reproductibilité de la CSSB

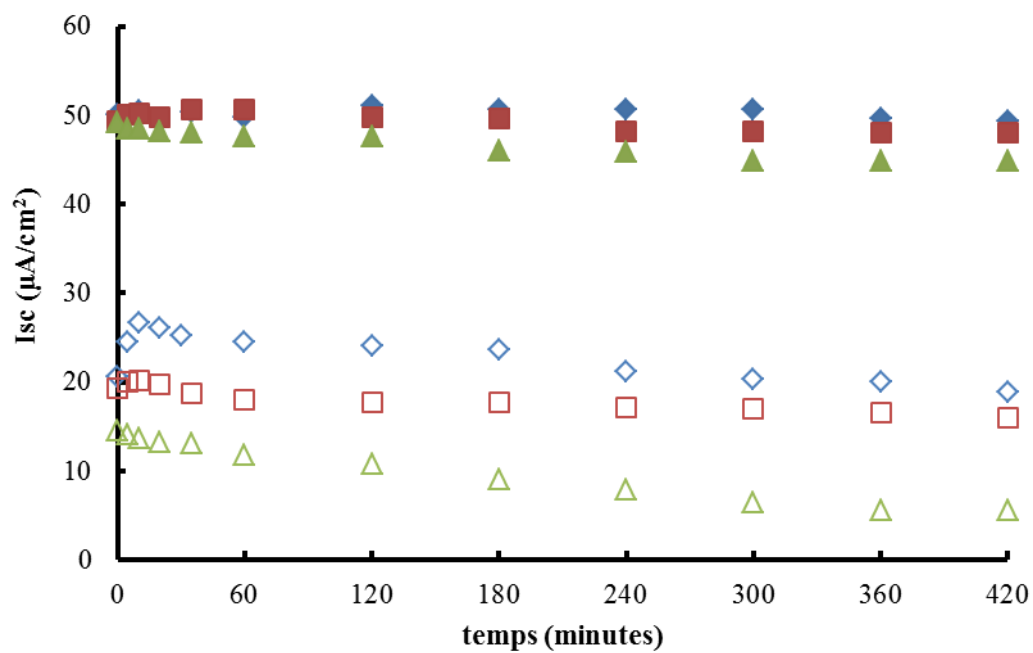
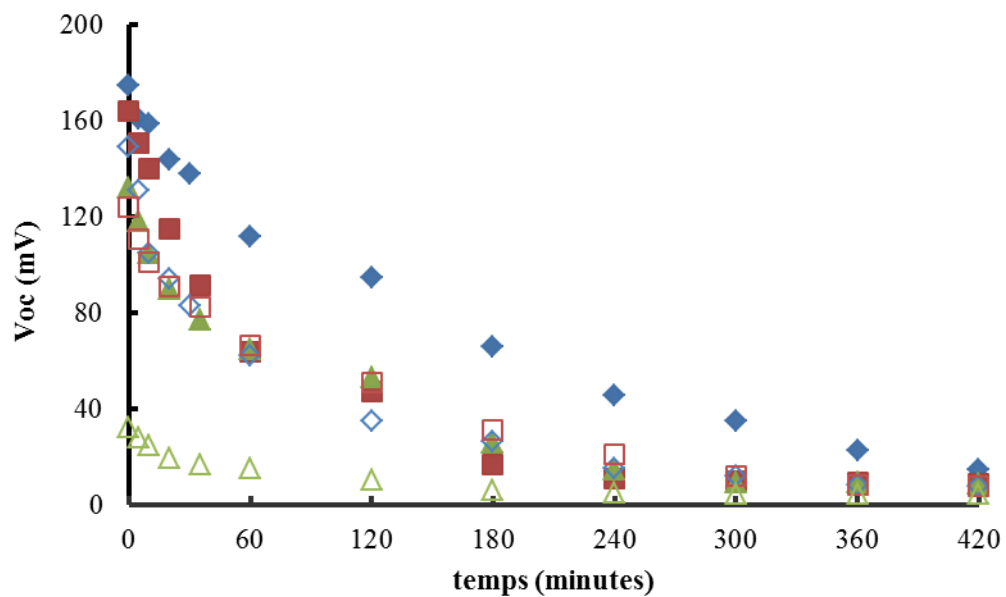
La stabilité et la reproductibilité sont deux facteurs importants dans l'application future de CSSB. En générale, la stabilité de CSSC est limitée par deux types de facteurs [41]: (1) La stabilité physique est liée à l'évaporation éventuelle de l'électrolyte liquide à température élevée. Ceci est un problème technologique, pour lequel des solutions peuvent être trouvées en utilisant des matériaux et des techniques de scellement appropriés. Nous avons utilisé les solvants organiques dont le point d'ébullition est très élevé (plus de 300°C). Ce

qui permet la stabilité thermique de l'électrolyte. (2) La stabilité chimique intrinsèque est liée à la (photo-) électrochimie irréversible et la dégradation du colorant qui pourrait se produire pendant le fonctionnement de la cellule. Nous avons utilisé la kaolinite dont une de ses fonctions est d'augmenter la stabilité de la bixine en incorporant les molécules de la bixine dans sa structure inter feuillet.

Pour connaître le rôle de la kaolinite dans une CSSB, nous avons examiné deux CSSB fabriquées avec les conditions optimales que nous avons obtenues précédemment. Une cellule avec la photo anode de TiO_2 anatase-KCB2 (cellule A) et l'autre cellule avec la photoanode de TiO_2 anatase pur (cellule B). Dans ces travaux deux cellules sont illuminées de façon continue pendant 7 heures sous 100 W/m^2 de l'intensité de la lumière. Pour connaître la reproductibilité de ces cellules, après 7 heures d'illumination, les cellules sont stockées dans l'obscurité pendant 17 heures. Nous avons répété cette opération pendant 3 jours. Les évolutions des paramètres des performances des CSSB sont présentées dans la Figure 5.8.

La Figure 5.8 montre que V_{oc} , I_{sc} et le rendement de cellule A sont supérieurs à ceux de la cellule B. Ceci est cohérent avec les résultats présentés antérieurement. Au premier et deuxième jour, selon cette figure, les deux cellules ont besoin de 10 minutes du temps d'illumination pour atteindre la valeur maximum d' I_{sc} . Après 10 minutes, la diminution considérable de V_{oc} et I_{sc} entraîne la diminution du rendement pour les deux cellules. Nous supposons que l'augmentation initiale de l'efficacité peut être attribuée à un recuit photo-induite, ce qui peut améliorer la performance globale. Cela peut se produire, par exemple, en récupérant et/ou en réorganisant une partie des liaisons pendantes ou tendues entre le colorant et la photo-électrode ou à l'intérieur des molécules de colorant [42]. Dans ces circonstances, la diminution de la tension change beaucoup plus que le courant.

*CHAPITRE V Elaboration des Paramètres Affectant les Performances de la
Cellule Solaire Sensibilisée par la Bixine*



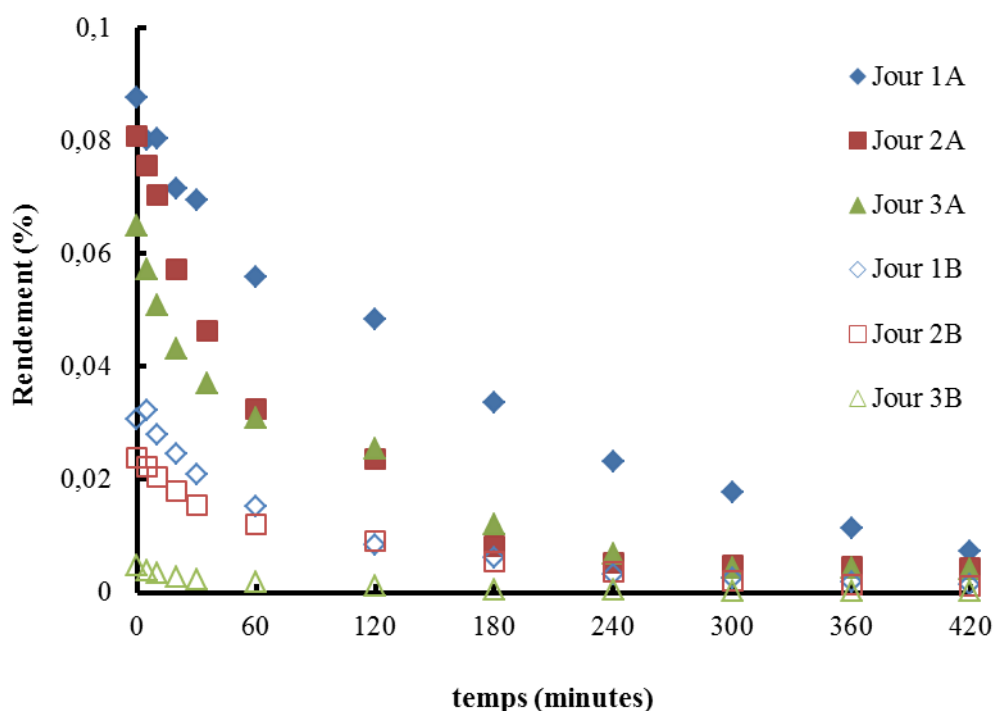


Figure 5.8: Les évolutions des paramètres des performances des $\text{TiO}_2+5\%\text{KCB2/Bx/LiI-I}_2+\text{ACG-3/C}$ (A) et $\text{TiO}_2+5\%\text{KCB2/Bx/LiI-I}_2+\text{ACG-3/C}$ (B)

Les données ont également montré que les deux cellules fabriquées sont reproductibles. Leur fonction de stockage et de chargement d'énergie ont bien fonctionné jusqu'au troisième jour. Cependant, au troisième jour, la cellule B est en mesure de récupérer moins d'énergie par rapport à la cellule A. Ce qui est montré par la valeur initiale de I_{sc} et V_{oc} qui tombent nettement et deviennent inférieure au deuxième jour.

Pour l'analyse quantitative, nous essayons de calculer les cinétiques de dégradation des rendements de la cellule A et B en utilisant les modèles cinétiques de premier (Eq.5.2) et deuxième (Eq.5.3) ordre. Dans ces analyses, nous considérons qu'il y a qu'un seul facteur affectant la diminution des rendements de la cellule.

$$\ln R_t/R_0 = -k_1 t \quad (5.2)$$

$$1/R_t - 1/R_0 = k_2 t \quad (5.3)$$

Dans ces équations, R_0 : rendement initiale de la cellule, R_t : rendement de la cellule après illumination pendant t temps, k_1 : constante de vitesse de dégradation de premier ordre, et k_2 : constante de vitesse de dégradation de deuxième ordre. Le k_1 et k_2 ont été calculés à partir de l'intersection des emplacements correspondants du $\ln R_t/R_0$ vs. t et $1/R_t - 1/R_0$ vs. T ou l'interception ~ 0 , sont présentés dans le Tableau 5.3.

Tableau 5.3: Paramètres cinétiques de dégradation de la CSSB

Cellule (jour)	Modèle cinétique premier ordre		Modèle cinétique deuxième ordre	
	k_1	r^2	k_2	r^2
A (1)	0,0056	0,9929	0,2384	0,8554
B (1)	0,0077	0,9782	1,5177	0,9545
A (2)	0,0078	0,9149	0,5970	0,9537
B (2)	0,0073	0,9904	1,7588	0,9237
A (3)	0,0071	0,9574	0,6121	0,9480
B (3)	0,0019	0,7235	9,7387	0,9801

Comme on le voit dans ce tableau, les valeurs des coefficients de corrélation pour l'équation de vitesse de premier et deuxième ordre présentent les valeurs $r^2 > 0,9$ sauf l'équation de vitesse de premier ordre pour la cellule B au troisième jour. Les résultats confirment que au premier jour, la dégradation de la cellule B est plus rapide que la cellule A à la fois selon la modèle cinétique est de premier ordre et le deuxième ordre. Au deuxième jour, le modèle cinétique de premier ordre montre que la constante de dégradation de la cellule A est légèrement supérieure de celle de la cellule B, mais selon le modèle cinétique de deuxième ordre, la dégradation de la cellule B est toujours beaucoup plus rapide que la cellule A. Aussi pour le troisième jour, la dégradation de la cellule B est 16 fois plus rapide que celle de la cellule A. Ces résultats signalent que la CSSB incorporé dans la photo-électrode TiO_2 -KCB2 acquiert la stabilité. La reproductibilité est nettement meilleure que la CSSB incorporée dans la photo-électrode TiO_2 pur.

5. Circuit équivalent de laCSSB

La modélisation mathématique des cellules solaires est indispensable pour toute opération d'optimisation du rendement. Une cellule électrochimique telle que CSSB peut être représentée par un réseau de résistances et des capacités connus sous le nom d'un circuit équivalent. Dans ces travaux, nous avons utilisé SOLARTRON. C'est un appareil qui permet d'analyser les phénomènes électrochimiques dans une CSSC selon la loi de Faraday.

À partir d'un spectre d'impédance (tracée dans le plan réel/imaginaire, ou comme le gain et la phase en fonction de la fréquence), il est possible d'en déduire le circuit équivalent et de déterminer la signification des différents éléments. Ce modèle de circuit équivalent de CSSC permet non seulement d'obtenir le réseau des cellules et la simulation du système, mais contribue également à l'analyse des processus électriques impliqués [43]. La Figure 5.9 présente le spectre d'impédance et le circuit équivalent correspondant de la CSSB incorporée dans la photoanode $\text{TiO}_2\text{-KCB2}$ (celluleA).

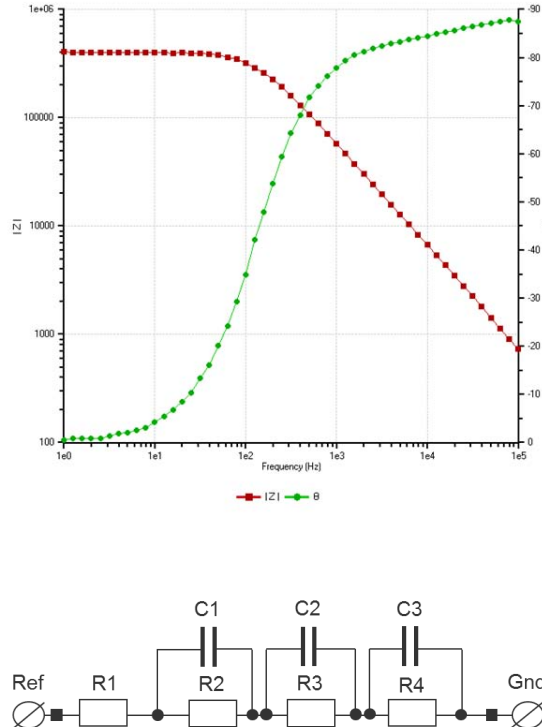


Figure 5.9: Spectre d'impédance et circuit équivalent correspondance de la CSSB incorporée dans la photoanode $\text{TiO}_2\text{-KCB2}$

Cette figure illustre schématiquement des éléments discrets du circuit équivalent d'une CSSB fabriquée dans les conditions de cette thèse. Selon cette figure, il est prouvé que la photo-électrode de $\text{TiO}_2/\text{KCB2}$ n'est pas en contact direct avec la contre-électrode de carbone. Depuis le profil de la CSSB est géométriquement symétrique, nous proposons quelques possibilités comme suivantes: vers le TCO, $\text{TiO}_2/\text{KCB2}$ forme une interface avec la bixine, elle donne la combinaison parallèle d'une résistance de transfert de charge (R_2) et une capacité de couche de charge d'espace (C_1). Par conséquent, il n'existe pas d'interface entre le TCO et la bixine et n'a pas besoin d'être pris en considération. L'interface entre le TiO_2 et l'électrolyte donne une autre combinaison parallèle (R_3 et C_2). La même chose est supposée pour l'interface entre la contre-électrode de carbone avec l'électrolyte qui produit R_4 et C_3 . Pour simplifier la discussion, les processus de transfert de charge de Faraday sont résumées dans une résistance localisée $R_1 = R_{\text{TiO}_2/\text{KCB2}/\text{bixine}} + R_{\text{TiO}_2/\text{KCB2}/\text{électrolyte}} + R_{\text{carbone}/\text{électrolyte}}$. La CSSB incorporée dans la photo-électrode TiO_2 pur (cellule B) montre le similaire motif du spectre d'impédance et du circuit équivalent. Les différentes valeurs de chaque élément produit par les cellules A et B sont présentées dans le Tableau 5.4.

Tableau 5.4: Les différentes valeurs de chaque élément produit par les cellules A et B

Elément	Cellule A	Cellule B
$R_1 (\Omega)$	$579,97 \pm 0,00319$	$259,83 \pm 0,00301$
$R_2 (\Omega)$	$332,71 \pm 0,05328$	$99,113 \pm 0,07512$
$R_3 (\Omega)$	$2104,7 \pm 0,04637$	$1508,2 \pm 0,09245$
$R_4 (\Omega)$	$47439 \pm 0,03400$	$14361 \pm 0,01180$
$C_1 (\mu\text{F})$	$5,1933 \pm 0,03224$	$12,702 \pm 0,04531$
$C_2 (\mu\text{F})$	$10,206 \pm 0,03029$	$13,816 \pm 0,03789$
$C_3 (\mu\text{F})$	$8,1592 \pm 0,01273$	$8,5433 \pm 0,02575$

6. Conclusions

Nous avons mis en évidence des corrélations entre les caractéristiques d'adsorption de la bixine sur la surface du TiO_2 et sur la surface des kaolinites avec la performance des CSSB fabriquées. La grande surface spécifique BET et le

rapport Si/Al élevé jouent le rôle majeur pour améliorer les performances des CSSB, en particulier la valeur d' I_{sc} . L'adsorption de la bixine selon un mécanisme en monocouche montre une grande importance pour obtenir une efficacité maximale plus élevée. Le mécanisme d'adsorption type Langmuir de la bixine sur la surface de TiO_2 ou la surface de la kaolinite est favorisé.

La présence de la métakaolinite desaluminée dans la photo-électrode TiO_2 contribue à améliorer les performances, la stabilité et la reproductibilité de la CSSB par rapport de à CSSB fabriquée avec la photo-électrode de TiO_2 pur. L'électrolyte exerce un effet synergétique avec la métakaolinite desaluminée en faveur de l'amélioration des paramètres électriques et conducteurs de la CSSB. Sous 200 W/m^2 de l'intensité de la lumière, la CSSB comprenant une photo-électrode de TiO_2 modifié par 5% de la métakaolinite desaluminée et un système électrolyte de KI/I_2 dans l'acétate de carbonate de glycérol produit le rendement $(0,050\pm0,006)\%$, ce qui plus élevé que la CSSB comprenant une photo-électrode de TiO_2 pur $(0,027\pm0,012)\%$. L'utilisation de couple redox de LiI/I_2 dans l'acétate de carbonate de glycérol produit le rendement maximum $(0,086\pm0,014)\%$. Les CSSB fabriquées dans nos travaux sont reproductibles. Leur fonction de stockage et de chargement d'énergie ont bien fonctionné jusqu'au troisième jour de l'analyse. A ce jour, la CSSB fabriquée en utilisant la photo-électrode de TiO_2 modifiée par la métakaolinite desaluminée est 16 fois plus stable que celle de la CSSB fabriquée en utilisant la photo-électrode de TiO_2 pur.

Références

1. Calvin, M., Solar Energy by Photosynthesis. Science 184 (1974), 375–381.
2. Diarra, A., Hotchandani, S., Max, J.J., Leblanc, R.M., Photovoltaic Properties of Mixed Monolayers of Chlorophyll a and Carotenoid Canthaxanthin. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics 82 (1986), 2217–2231.
3. Kalyanasundaram, K., Dye-sensitized solar cells. EPFL Press, 2010.
4. Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., Pettersson, H., Dye-Sensitized Solar Cells, Chemical Reviews 110 (2010), 6595–6663.
5. Weerasinghe, H.C., Huang, F., Cheng, Y., Fabrication of Flexible Dye Sensitized Solar Cells on Plastic Substrates, Nano Energy 1 (2013), 174-189.
6. Jelle, B.P., Breivik, C., Røkenes, H.D., Building Integrated Photovoltaic Products: A State-of-Art Review and Future Research Opportunities, Solar Energy Materials & Solar Cells 100 (2012), 69-96.

7. Heiniger, L.P., O'Brien, P.G., Soheilinia, N., Yang, Y., Kherani, N.P., Grätzel, M., Ozin, G.A., Tétreault, N., Seethrough Dye-Sensitized Solar Cells: Photonic Reflectors for Tandem and Building Integrated Photovoltaics, *Advanced Materials* 25 (2013), 5734-5741.
8. Fen, L., Duo, W.L., Yong, Q., Comparison between P25 and Anatase-Based TiO₂ Quasi Solid State Dye-Sensitized Solar Cell, *Chinese Science Bulletin* 53 (2008), 954-957.
9. Chan, Y.J., Kum, B.G., Park, Y.C., Kong, E.H., Jang, H.M., Surface Modification of TiO₂ Nanoparticles with Phenyltrimethoxysilane in Dye-Sensitized Solar Cells, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 35 (2014), 415-418.
10. Xin, X., Scheiner, M., Ye, M., Lin, Z., Surface Treated TiO₂ Nanoparticles for Dye-Sensitized Solar Cells with Remarkably Enhanced Performance, *Langmuir* 27 (2011), 14594-14598.
11. Lee, K.E., Gomez, M.A., Elouatik, S., Demopoulus, G.P., Further Understanding of the Adsorption Mechanism of N719 Sensitizer on Anatase TiO₂ Films for DSSC Applications Using Vibrational Spectroscopy and Confocal Raman Imaging, *Langmuir* 26 (2010), 9575-9583.
12. Lee, C.R., Kim, H.S., Jang, I.H., Im, J.H., Park, N.G., Pseudo First-Order Adsorption Kinetics of N719 Dye on TiO₂ Surface, *Applied Materials & Interfaces* 3 (2011), 1953-1957.
13. J. Wang, Z. Lin, "Dye-sensitized solar cells with markedly enhanced performance via rational surface engineering", *Chem. Mater.*, vol. 22, pp. 579-584, 2010.
14. Kambe, S., Nakade, S., Wada, Y., Kitamura, S., Yanagida, S., Effects of Crystal Structure, Size, Shape and Surface Structural Difference on Photo-Induced Electron Transport in TiO₂ Mesoporous Electrode, *Journal of Materials Chemistry* 12 (2002), 723-728.
15. Pan, M., Huang, N., Zhao, X., Fu, J., Zhong, X., Enhanced Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cell by High Surface Area Anatase-TiO₂-Modified P25 Paste, *Journal of Nanomaterials* 1 (2013), 1-6.
16. Park, J.H., Kim, B.W., Moon, J.H., Dual Functions of Clay Nanoparticles with High Aspect Ratio in Dye-Sensitized Solar Cells, *Electrochemical Solid-State Letter* 11 (2008), 171-173.
17. Palomares, E., Clifford, J.N., Haque, S.A., Lutz, T., Durrant, J.R., Control of Charge Recombination Dynamics in Dye-Sensitized Solar Cells by Use of Conformally Deposited Metal Oxide Blocking Layers, *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003), 475-482.
18. Nguyen, T.V., Lee, H.C., Khan, M.A., Yang, O.B., Electrodeposition of TiO₂/SiO₂ Nanocomposite for Dye-Sensitized Solar Cell, *Solar Energy* 81 (2007), 529-534.
19. Tsui, M.C., Tung, Y.L., Tsai, S.Y., Lan, C.W., A Nano Quasi-Solid Electrolyte with Modified Nano-Clay Applied to Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of Solar Energy Engineering* 133 (2011), 1-3.
20. Costenaro, D., Bisio, C., Carniato, F., Gatti, G., Marchese, L., Oswald, F., Meyer, T.B., Size Effect of Syntetic Saponite Clay in Quasi-Solid Electrolyte for Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC), *Solar Energy Materials and Solar Cells* 117 (2013), 9-14.

21. He, H., Ren, S., Kong, D., Wang, N., Improved Composite Gel Electrolyte by Layered Vermiculite for Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells, *Advances in Condensed Matter Physics* 1 (2014), 1-5.
22. Saelim, N., Magaraphan, R., Streethawong, T., TiO₂/Modified Natural Clay Semiconductor as a Potential Electrode for Natural Dye-Sensitized Solar Cell, *Ceramics International* 37 (2011), 659-663.
23. Nazeeruddin, Md.K., Baranoff, E., Grätzel, M., Dyes-Sensitized Solar Cells: A Brief Overview, *Solar Energy* 85 (2011), 1172-1178.
24. Grätzel, M., Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 4 (2003), 145-153.
25. Boschloo, G., Hagfeldt, A., Characteristics of the Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells, *Accounts of Chemical Research* 42 (2009), 1819-1826.
26. Tsai, J.K., Hsu, W.D., Wu, T.C., Zhou, J.S., Li, J.L., Liao, J.H., Meen, T.H., Dye-Sensitized Solar Cells with Optimal Gel Electrolyte Using the Taguchi Design Method, *International Journal of Photoenergy* 1 (2013), 1-5.
27. Chen, J., Officer, D.L., Pringle, J.M., MacFarlane, D.R., Too, C.O., Wallace, G.G., Photoelectrochemical Solar Cells Based on Polyterthiophenes Containing Porphyrins using Ionic Liquid Electrolyte, *Electrochemical and Solid-State Letters* 8 (2005), 528-530.
28. Biancardo, M., Incorporation of Gel Electrolyte in Dye-Sensitized Solar Cells Could Widen Applications, *The International Society for Optical Engineering*, 2006, 1-3.
29. Tillmann, S.D., Isken, P., Lex-Balducci, A., Lithium Coordination in Cyclic-Carbonate-Based Gel Polymer Electrolyte, *Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015), 14873-14878.
30. Ue, M., Sasaki, Y., Tanaka, Y., Morita, M., Nonaqueous Electrolytes with Advances in Solvents, in Jow, R.T., Xu, K., Borodin, O., Ue, M (Ed), *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries, Modern Aspects of Electrochemistry* 58 (2014), 93-165.
31. Schäffner, B., Schäffner, F., Verevkin, S.P., Börner, A., Organic Carbonates as Solvents in Synthesis and Catalysis, *Chemical Reviews* 110 (2010), 4554-4581.
32. Doucey, L., Revault, M., Lautié, A., Chaussé, A., Messina, R., A Study of the Li/Li⁺ Couple in DMC and PC solvents Part I: Characterization of LiAsF₆/DMC and LiAsF₆/PC Solutions, *Electrochimica Acta* 44 (1999), 2371-2377.
33. Petibon, R., Harlow, J., Le, D.B., Dahn, J.R., The Use of Ethyl Acetate and Methyl Propanoate in Combination with Vinylene Carbonate as Ethylene Carbonate-Free Solvent Blends for Electrolytes in Li-Ion Batteries, *Electrochimica Acta* 154 (2015), 227-234.
34. Petibon, R., Aiken, C.P., Ma, L., Xiong, D., Dahn, J.R., The Use of Ethyl Acetate as a Sole Solvent in Highly Concentrated Electrolyte for Li-Ion Batteries, *Electrochimica Acta* 154 (2015), 287-293.
35. Tundo, P., Selva, M., The Chemistry of Dimethyle Carbonate, *Accounts of Chemical Research* 35 (2002), 706-716.
36. Mouloungui, Z., Yoo, J.W., Gachen, C., Gaset, A., Vermeersch, G., Process for the Preparation of Glycerol Carbonate from Glycerol and a Cyclic

- Organic Carbonate, Especially Ethylene or Propylene Carbonate, Brevet Européen EP 0739888, 30-10-1996.
37. Vieville, C., Yoo, J.W., Pelet, S., Mouloungui, Z., Synthesis of Glycerol Carbonate by Carbonatation of Glycerol in Supercritical CO₂ in the Presence of Zeolites and Ion Exchange Resins, *Catalysis Letter* 56 (1998), 245-247.
 38. Claude, S., Mouloungui, Z., Yoo, J.W., Gaset, A., Method for Preparing Glycerol Carbonate, EP 0955298 (14-11-2001), US Patent 6025504 (15-02-2000), FR 9805547 (30-04-1998).
 39. Mouloungui et al., 2005, resultats non publiés.
 40. Agarwala, S., Thummalakunta, L.N.S.A., Cook, C.A., Peh, C.K.N., Wong, A.S.W., Ke, L., Ho, G.W., Co-Existence of LiI and KI in Filler-Free, Quasi-Solid-State-Electrolyte for Efficient and Stable Dye-Sensitized Solar Cell, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 1651-1656.
 41. Hinsch, A., Kroon, J.M., Kern, R., Uhlenhof, I., Holzbock, J., Meyer, A., Ferber, J., Long-term Stability of Dye-Sensitized Solar Cells, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 9 (2001): 425-438.
 42. Bari, D., Wrachien, N., Tagliaferro, R., Penna, S., Brown, T.M., Reale, A., Di Carlo, A., Meneghesso, G., Cester, A., Thermal Stress Effects on Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs), *Microelectronics Reliability* 51 (2011), 1762-1766.
 43. Cogger, N.D., Evans, N.J., An Introduction to Electrochemical Impedance Measurement, Solartron Analytical Technical Report 6, 2009.

CONCLUSION GENERALE **ET PERSPECTIVE**



Conclusion générale

L'étude sur les paramètres de performances de photo-électrode de TiO_2 /kaolinite et d'électrolytes à base de carbonates biosourcés dans la cellule solaire sensibilisée par colorant a été réalisée. Quatre étapes de travaux ont été effectuées. Ils comprennent: (1) extraction, purification et caractérisation de la bixine, (2) préparation, activation et caractérisation de la kaolinite, (3) étude d'adsorption de la bixine sur la surface de la kaolinite et du TiO_2 , et (4) fabrication des cellules solaires sensibilisées par la bixine (CSSB).

La bixine peut être utilisée en tant que photosensibilisateur dans une cellule solaire grâce à structure chimique, ses propriétés électroniques, et ses possibilités de stabilisation.

Le traitement thermique de la kaolinite suivi par l'activation par l'ammoniaque (NH_4OH) par voie douce a réussi de produire la métakaolinite désaluminée (KCB2) avec le rapport Si/Al presque deux fois plus élevé (2,06) par rapport à la kaolinite naturelle (1,26), et la surface spécifique plus grande ($124,3 \text{ m}^2/\text{g}$) par rapport à la kaolinite naturelle ($7,65 \text{ m}^2/\text{g}$).

Sous 200 W/m^2 d'intensité lumineuse, la présence de KCB2 dans la photo-électrode TiO_2 a contribué à améliorer le rendement énergétique de la CSSB ($0,050 \pm 0,006$)% par rapport à la CSSB fabriquée avec la photo-électrode de TiO_2 pur ($0,027 \pm 0,012$)%. L'acétate de carbonate de glycérol dans le système redox LiI/I_2 exerce un effet synergétique avec KCB2 en faveur de l'amélioration du rendement énergétique de la CSSB ($0,086 \pm 0,014$)%. Les CSSB fabriquées dans nos travaux sont reproductibles. Leur fonction de stockage et de chargement d'énergie ont bien fonctionné jusqu'au troisième jour de l'analyse. A ce jour, la CSSB fabriqué en utilisant la photo-électrode de TiO_2 modifié par KCB2 est 16 fois plus stable que celle de CSSB fabriqué en utilisant la photo-électrode de TiO_2 pur.

Perspective

Bien que les rendements énergétiques produits par le CSSB fabriquées dans cette thèse soient moins de 1%, ces résultats sont acceptables dans les CSSC utilisant colorants naturels. La possibilité de remplacer une partie de TiO_2 par la kaolinite peut amener à réduire considérablement le coût de TiO_2 utilisés. En outre, une composition d'électrolyte approprié, qui a permis d'augmenter la V_{oc} et I_{sc} , a été identifiée. Les moyens d'améliorer l'efficacité CSSC de l'électrode de TiO_2 /kaolinite peuvent être optimisés dans des études ultérieures par exemple en optimisant de rapport molaire $\text{Ti}:\text{Si}$ et le réglage du procédé de préparation du semi-conducteur de l'électrode.

La structure chimique de la bixine pourra être modélisée afin d'avoir de bonnes caractéristiques en tant que photosensibilisateur. Par exemple, en faisant la polymérisation de structure ou la substitution ses groupes fonctionnels avec les molécules plus réactifs électroniques. Ce qui permet la bixine à avoir la capacité d'absorption de la lumière dans la région de longueur d'onde plus large.

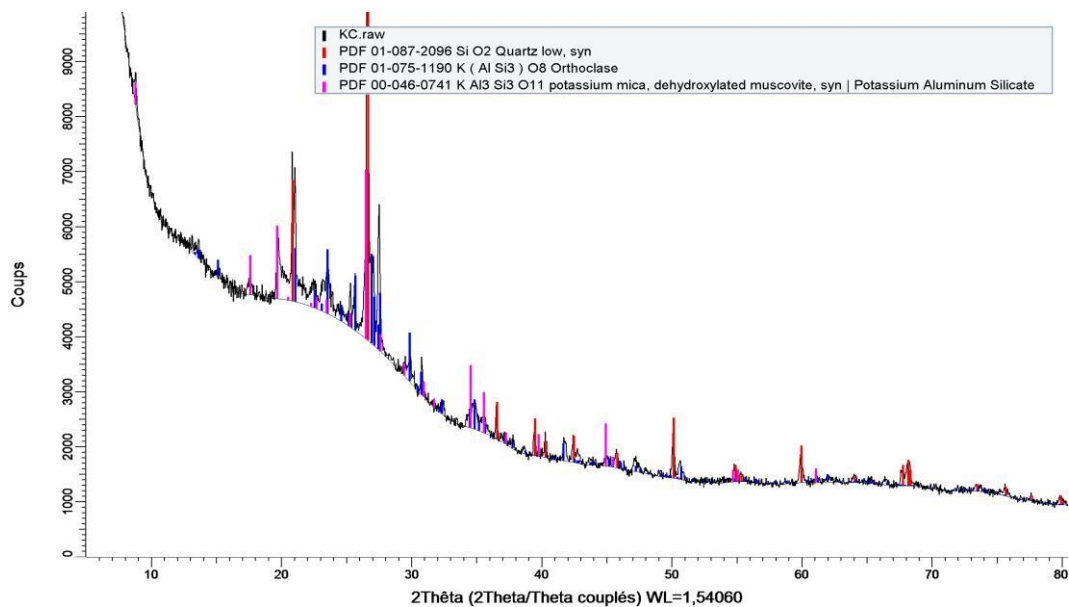
Les compositions des électrolytes pourraient être optimisées en mélangeant entre les carbonates biosourcés avec le ratio optimal, en ajoutant les additifs ou en les collaborant avec les bonnes qualités composant ioniques comme liquide ionique, etc.

La méthode *doctor blading*, qui est utilisée pour préparer le film d'électrode de semi-conducteur dans ces travaux, fourni un contact modéré entre les matériaux $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ et le verre FTO conducteur. Par conséquent, d'autres méthodes qui permettent un meilleur contact entre le mélange de TiO_2 /kaolinite et le verre FTO, comme *spin-coating* et de l'électro-dépôt, sont d'un grand intérêt pour les travaux futurs pour préparer le film TiO_2 /kaolinite sur un verre conducteur.

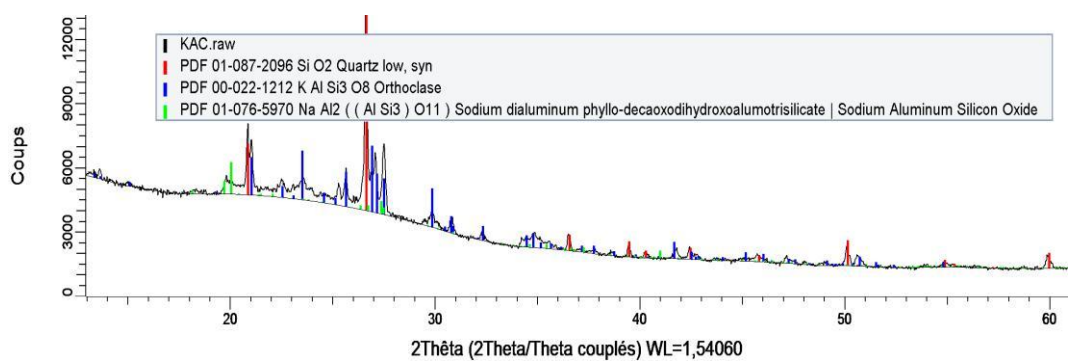
ANNEXE I

DIAGRAMME DE DRX

(a) Diagrammes de DRX de KC



(b) Diagrammes de DRX de KCB2



ANNEXE II

LISTES PUBLICATIONS

PUBLICATION I

Rahmalia, W., Fabre, J.F., Usman, T., Mouloungui, Z., Aprotic solvents effect on the UV-visible absorption spectra of bixin, *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 131 (2014), 455-460.

PUBLICATION II

Rahmalia, W., Fabre, J.F., Mouloungui, Z., Effects of Cyclohexane/Acetone Ratio on Bixin Extraction Yield by Accelerated Solvent Extraction Method, *Procedia Chemistry* 14 (2015), 455-464.

PUBLICATION III

Rahmalia, W., Fabre, J.F., Usman, T., Mouloungui, Z., Bixin Adsorption Characteristic on TiO₂, *Proceedings of The IRES 28th International Conference, Jakarta, Indonesia, 6th February 2016*, ISBN: 978-93-85973-19-2.



Contents lists available at ScienceDirect

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/saa

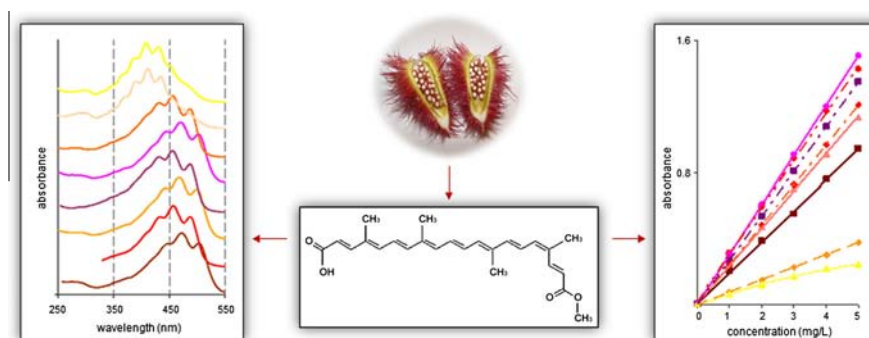
Aprotic solvents effect on the UV–visible absorption spectra of bixin

Winda Rahmalia^{a,b}, Jean-François Fabre^a, Thamrin Usman^b, Zéphirin Mouloungui^{a,c,*}^a Université de Toulouse, INP-ENSIACET, LCA (Laboratoire de Chimie Agro-industrielle), 4 Allée Emile Monso, CS 44362, 31030 Toulouse Cedex 4, France^b Departement of Chemistry, Mathematic and Natural Science, Tanjungpura University, Jl. Ahmad Yani, Pontianak 78124, West Kalimantan, Indonesia^c INRA, UMR 1010 CAI, F-31030 Toulouse, France

HIGHLIGHTS

- We analyze bixin UV–visible changes spectrum in various solvents.
- We use Onsager cavity model and Hansen theory to explain bixin–solvent interactions.
- The $S_0 \rightarrow S_2$ transition energies of bixin depend on the solvent refractive index and dispersion forces.
- We report bixin have higher absorption coefficient in aprotic polar solvents.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 December 2013

Received in revised form 9 March 2014

Accepted 29 March 2014

Available online 13 April 2014

Keywords:

Absorption coefficient

Bixin

Dispersion

Refractive index

ABSTRACT

We describe here the effects of aprotic solvents on the spectroscopic characteristics of bixin. Bixin was dissolved in dimethyl sulfoxide, acetone, dichloromethane, ethyl acetate, chloroform, dimethyl carbonate, cyclohexane and hexane, separately, and its spectra in the resulting solutions were determined by UV–visible spectrophotometry at normal pressure and room temperature. We analyzed the effect of aprotic solvents on λ_{max} according to Onsager cavity model and Hansen theory, and determined the approximate absorption coefficient with the Beer–Lambert law. We found that the UV–visible absorption spectra of bixin were found to be solvent dependent. The $S_0 \rightarrow S_2$ transition energy of bixin in solution was dependent principally on the refractive index of the solvents and the bixin–solvent dispersion interaction. There was a small influence of the solvents dielectric constant, permanent dipole interaction and hydrogen bonding occurred between bixin and solvents. The absorbance of bixin in various solvents, with the exception of hexane, increased linearly with concentration.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

Introduction

Bixin (methyl hydrogen 9'-cis-6,6'-diapocarotene-6,6'-dioate, $C_{25}H_{30}O_4$; Fig. 1) is a carotenoid-based dye extracted from the seeds of the tropical shrub annatto (*Bixa orellana* L.) [1]. It is highly

stable in the dark, in the presence or absence of oxygen, but is degraded when illuminated directly [2,3]. Bixin is soluble in most polar organic solvents, to which it imparts a yellow to red color. It is, therefore, widely used in industry for cosmetic, medicinal purposes, and as food coloring and textile dye [4–8]. Given its photoactive properties, bixin has recently been explored as a sensitizing dye in solar cells [9,10] and in photodynamic therapy [11]. Bixin is less expensive than other natural colors, and is therefore of considerable commercial relevance [12].

* Corresponding author at: Université de Toulouse, INP-ENSIACET, LCA (Laboratoire de Chimie Agro-industrielle), 4 Allée Emile Monso, CS 44362, 31030 Toulouse Cedex 4, France. Tel.: +33 534323520; fax: +33 534323598.

E-mail address: zephirin.mouloungui@ensiacet.fr (Z. Mouloungui).

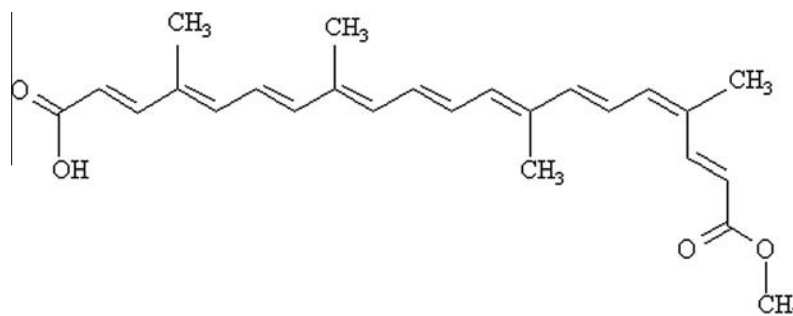


Fig. 1. Structure of *cis*-bixin.

Bixin is obtained from annatto seeds by solvent extraction. This process can be facilitated by use of a soxhlet extractor, micro-waves, ultrasounds, and accelerated solvent extraction instruments. Bixin is hydrophobic with limited solubility in water. Efforts have, therefore recently been made to identify the most appropriate solvents for this molecule, to increase extraction efficiency [13–16]. Furthermore, the analytical models for the determination of bixin yield most frequently used are UV–visible spectroscopy and high performance liquid chromatography (HPLC). Various solvents have also been used as the mobile phases in HPLC analysis for the quantification of bixin. This quantification is typically achieved by measuring the absorbance of stock solutions, and using the values obtained to calculate the concentration of bixin. The values obtained with this approach are dependent on the absorption coefficient of bixin in the solvents used [17–19].

Various solvents have been used for bixin extraction and quantification, but no systematic studies of bixin–solvent interactions and their impact on extraction and quantification has been reported. The solute–solvent interactions occurring in solvation shell of the solutes have physical and chemical effects on many processes which can be determined by investigating the interactions of the solvent with solute, through observation of changes in the electronic absorption spectra obtained [20–25]. For this reason we decided to investigate the effects of different solvents on the UV–visible absorption spectrum of bixin.

We previously reported that a mixture of acetone and cyclohexane (2:3 v/v) was an appropriate solvent for optimizing bixin extraction yield by the accelerated solvent extraction method. Purification by flash chromatography with gradients of acetone and hexane yielded 99.86% of bixin, consisting of 88.11% of *cis*-bixin and 11.75% di-*cis*-bixin [16]. In this study, we investigated the behavior of bixin in different solvents, by considering λ_{max} shifts and the absorption coefficient in particular solvents. We selected two families of aprotic solvents for this study: aprotic polar solvents, such as dimethyl sulfoxide, acetone, dichloromethane, ethyl acetate, chloroform, and dimethyl carbonate, and secondly aprotic non-polar solvents, such as cyclohexane and hexane. We used an experimental and modeling approach based on the Onsager cavity model and Hansen theory.

The information about λ_{max} shifts is particularly important if we are to understand the modification of the $S_0 \rightarrow S_2$ transition energies of bixin different solvents, whereas the absorption coefficient can be used as a diagnostic tool, particularly for estimations of total bixin concentration in a mixture or an extract. These changes provide important information about the various physical and organic reaction of bixin, which have become important in various fields of pure and applied chemistry, such as solvent extraction and the purification of bixin, the design and synthesis of new sensitizers based on bixin for medicinal purposes (e.g. photodynamic therapy) and sensitizing dyes for solar cells. The sensitizing dyes which have the higher absorption coefficient and lower $S_0 \rightarrow S_2$ transition

energy will give higher photoelectric conversion efficiencies of dyes sensitized solar cells [9,26].

Materials and methods

Materials

Bixin crystals containing 88.11% *cis*-bixin and 11.75% di-*cis*-bixin and 0.14% unknown compound were obtained by the extraction and purification processes explained elsewhere by Rahmalia et al. [16]. All the solvents used were HPLC grade and were supplied by Sigma–Aldrich, Germany.

Methods

A double-beam Shimadzu UV-1800 UV–visible spectrophotometer was used to record the absorption spectra over a wavelengths 200–600 nm, at normal pressure and room temperature. Quartz cuvettes with a 1 cm path length were used for measurements in solution. The estimated experimental error was 1 nm on the band maximum.

A 5 mg/l stock solution of bixin was prepared by dissolving a few crystals in solvent. Four dilutions were then prepared, to give concentrations of 4, 3, 2, and 1 mg/l, respectively. All the experiments were performed in a room with the lights turned off and the blinds lowered. The solvent effect on the $S_0 \rightarrow S_2$ transition energy of bixin was analyzed with the Onsager cavity model and Hansen parameters, and an approximate absorption coefficient was obtained with the Beer–Lambert law.

Theory and calculation

Solvent effects on the $S_0 \rightarrow S_2$ transition energy

The strong visible absorption band of carotenoids is known to be associated with the one photon allowing the $S_0(1^1\text{Ag}^-) \rightarrow S_2(1^1\text{Bu}^+)$ transition, which can be determined from the maximum wavelength of the absorption spectrum [27]. By using the cavity model and reaction field theory, Onsager [28] found that the band shift of absorption spectra in solutions was related to the refractive index function $R(n^2)$, the dielectric constant function $R(\epsilon)$ of solvents and the solvent polarity function $R(\epsilon)$:

$$R(\epsilon) = (\epsilon - 1)/(\epsilon + 2) \quad (1)$$

$$R(n^2) = (n^2 - 1)/(n^2 + 2) \quad (2)$$

$$R(\epsilon) - R(n^2) = (\epsilon - 1)/(\epsilon + 2) - (n^2 - 1)/(n^2 + 2) \quad (3)$$

ϵ : dielectric constant, n : refractive index.

This transition is shifted to lower energies when gaseous molecules are solvated, and it should display a linear dependence on the refractive index function of the solvents [29]:

$$\nu(\text{solvent}) = \nu(\text{gas}) - k(R(n^2)) \quad (4)$$

ν : $S_0 \rightarrow S_2$ transition energy (cm^{-1}), k : constant for a given polyene transition (cm^{-1}).

The use of Hansen solubility parameters (HSP) provide an explanation for the variable solubility observed in this work. These parameters reveal that the total energy of vaporization of a liquid consists of several individual parts. Based on this theory, there are three major types of interactions in common organic materials [30]: (1) the dispersion interactions/ δ_D , (2) the permanent dipole–permanent dipole interactions/ δ_P , and (3) hydrogen bonding interactions/ δ_H .

Solvent effects on the absorption coefficient of bixin

In solutions of low concentration, bixin dissolves almost completely into monomers. Hence, the absorption spectra are determined by the contribution of the absorption of bixin molecules and the bixin–solvent interaction. Bixin–bixin (solute–solute) interactions are negligible because of the large mean distance between bixin molecules. The absorption spectra obey the Beer–Lambert law, i.e. there is a linear relationship between the absorbance and concentration of an absorbing species [19]:

$$A = k \cdot c \cdot l \quad (5)$$

A : absorbance, k : absorption coefficient ($\text{l g}^{-1} \text{cm}^{-1}$), l : optical path length (cm), c : concentration (g l^{-1}).

Results and discussion

Solvent effect on the $S_0 \rightarrow S_2$ transition energy

The conjugated double bond system constitutes the light-absorbing chromophore of bixin, resulting in the strong absorption band above 400 nm (Fig. 2). This transition is mediated by the

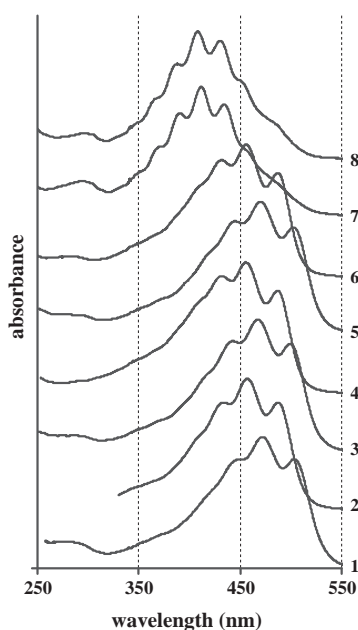


Fig. 2. UV–visible spectra of bixin in dimethyl sulfoxide (1), acetone (2), dichloromethane (3), ethyl acetate (4), chloroform (5), dimethyl carbonate (6), cyclohexane (7) and hexane (8).

$S_0(1^1\text{Ag}^-) \rightarrow S_2(1^1\text{Bu}^+)$ electronic-dipole allowed, and is oriented along the long axis of the molecule. There are three typical peaks in the absorption band of bixin in aprotic solvents, arising from the level of vibration ($\nu_0, \nu_1, \nu_2, \nu_3$, etc.) associated with the initial and final electronic states [31]. In aprotic polar solvents, the absorption spectra of bixin have their maximum intensity (λ_{max}) in the 0–1 band position. The presence of additional small peaks in aprotic non-polar solvents may be due to the formation of aggregates caused by lack of solubility of bixin in hexane and cyclohexane [32]. When the vibrational structure was not apparent, a similar spacing was assumed for each vibrational progression. The results of deconvolution shown in the supporting information indicate that the λ_{max} of bixin in hexane and cyclohexane could be associated with a ν_0 – ν_3 band position.

The other peak is observed between 250 and 330 nm, which is assigned to the $1^1\text{Ag}^- \rightarrow 2^1\text{Bu}^+$ transitions. In all-*trans*-carotenoids, this gives rise to no net dipole moment, and thus no absorption band. However, the presence of one or more *cis* double bonds may result in a dipole moment for this transition, and the appearance of a so-called *cis* peak in the spectrum of these *cis*-carotenoids. The energy and intensity of this peak depend on the position and number of *cis* bonds [33–35]. In dimethyl sulfoxide, dichloromethane, ethyl acetate, chloroform, dimethyl carbonate, cyclohexane and hexane, the *cis* peak of bixin appeared at 285 nm, 287 nm, 273 nm, 293 nm, 280 nm, 291 and 293 nm respectively. No *cis* peak was observed for bixin in acetone, because of the solvent cut off at 330 nm.

A comparison of the UV–visible spectra of bixin obtained in these solvents revealed a pronounced dependence on the solvent, a feature typical of the electronic absorption spectra of polyene compounds. The $S_0 \rightarrow S_2$ transition energy of bixin was lowest in dimethyl sulfoxide and the highest in hexane. Hexane, which has $R(n^2) - R(\epsilon)$, δ_P and δ_H values of 0.0, does not interact with the bixin molecule through dipole–dipole interactions or hydrogen bonding in either the ground or excited state, hence the hypsochromic shift in the spectrum of bixin in this solvent (see Table 1).

Fig. 3 shows the different behavior of bixin in two families of solvents. Overall, in aprotic polar solvents, bixin has a much lower $S_0 \rightarrow S_2$ transition energy than in aprotic non-polar solvents. The structure of bixin, with 25 carbons atoms and acid and methyl ester end-groups, is more polar than that of the carotenoids usually found in foods (chains with 40 carbons atoms), and this molecules has a greater affinity for medium polar solvents [37,38].

Fig. 3a illustrates the strong linear relationship between $S_0 \rightarrow S_2$ transition energy and solvent refractive index function obtained in aprotic polar solvents. An increase in solvents refractive index value leads to bathochromic shift of the UV–visible absorption peaks. We can predict, from Eq. (4), that the $S_0 \rightarrow S_2$ transition energy of bixin in the gaseous phase is $\sim 24,934 \text{ cm}^{-1}$, and that the constant for a given polyene transition of bixin is $\sim 13,543 \text{ cm}^{-1}$.

The use of Hansen theory greatly increased our understanding of the variable solubility of bixin in this work. Increasing of δ_D values are associated with a bathochromic shift of the UV–visible absorption peaks (Fig. 3c). This suggests that the increasing of dispersion interactions decreases the $S_0 \rightarrow S_2$ transition energy of the polyene chromophore. These spectral observations highlight the effect of solvent microenvironment on the spectroscopic behavior of the bixin chromophore.

However, the $S_0 \rightarrow S_2$ transition energy of bixin was found to be less dependent on solvent dielectric constant function, permanent dipole–permanent dipole interactions, and hydrogen bonding interactions. The $S_0 \rightarrow S_2$ transition energies of bixin were found to be located in four different wavelength regions (Fig. 3b, d and e): (1) dimethyl sulfoxide, dichloromethane, and chloroform; (2) acetone, ethyl acetate, and dimethyl carbonate; (3) cyclohexane;

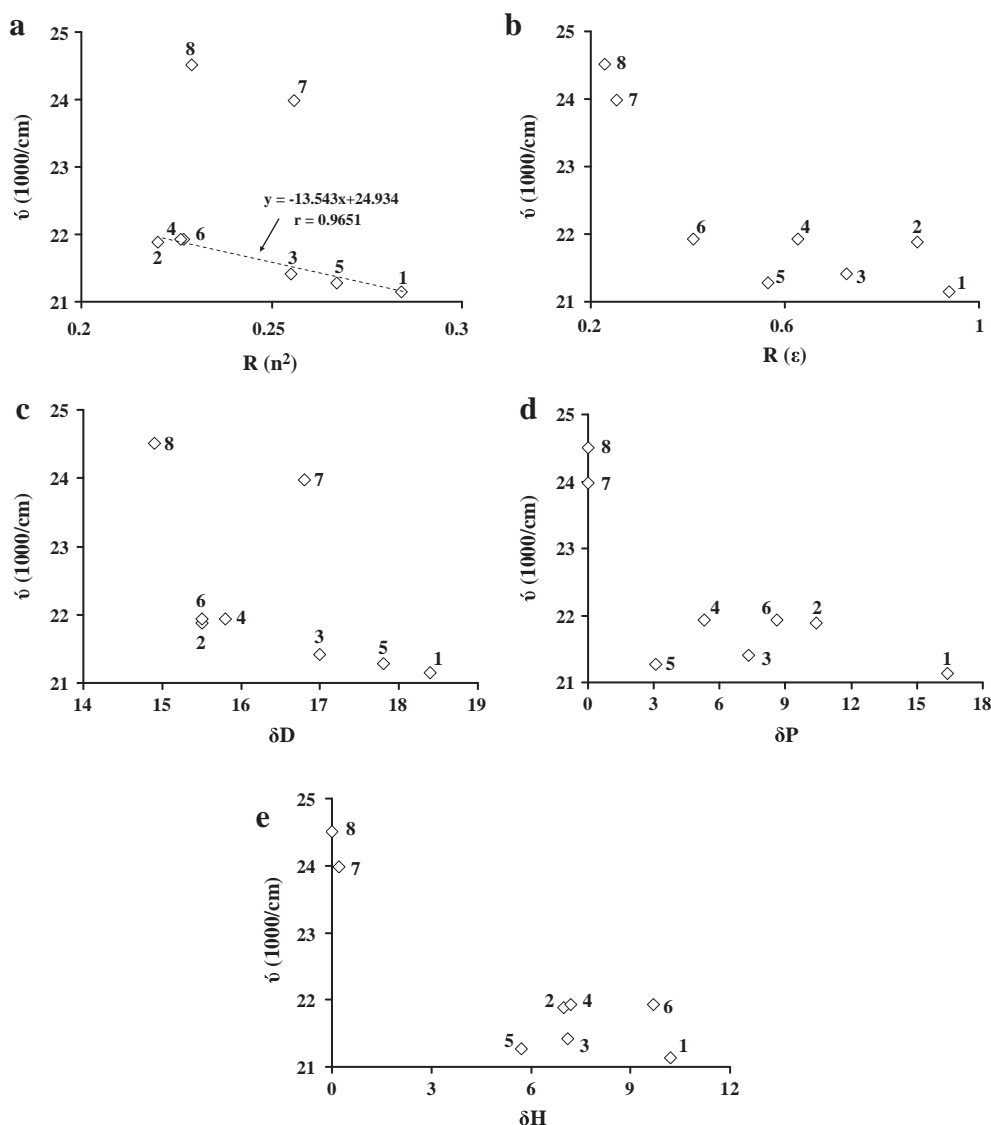


Fig. 3. The $S_0 \rightarrow S_2$ transition energies of bixin against the physical constants of solvents: dimethyl sulfoxide (1), acetone (2), dichloromethane (3), ethyl acetate (4), chloroform (5), dimethyl carbonate (6), cyclohexane (7), hexane (8).

(4) hexane. Considering the differences of δ_D value between dimethyl sulfoxide and dimethyl carbonate, and the high contribution of Cl atoms to dispersion forces [39,40] bixin may have lower $S_0 \rightarrow S_2$ transition energies in sulfur or chlorine based solvents than in equivalent carbon based ones.

The long conjugated chain of bixin may be responsible of the preponderance of dispersion forces interactions. Provided hydrogen bonding and permanent dipole–permanent dipole interactions can exist between the solvent and the bixin ester and acid functions, the $S_0 \rightarrow S_2$ transition energy of bixin was found to be more independent on these parameters.

The solvent refractive index and dielectric constant are often predicted from idealized theories, as a quantitative measurement of solvent polarity. However, this approach is often inadequate, because these theories regard the solvents as a non-structured isotropic continuum, rather than as being composed of individual solvent molecules, each involved in solvent–solvent interactions. These theories therefore do not take into account specific solute–solvent interactions, such as dispersion, permanent dipole, and hydrogen-bonding interactions, which often play a dominant role in solute–solvent interactions [30,41].

Solvent effect on absorption coefficients of bixin

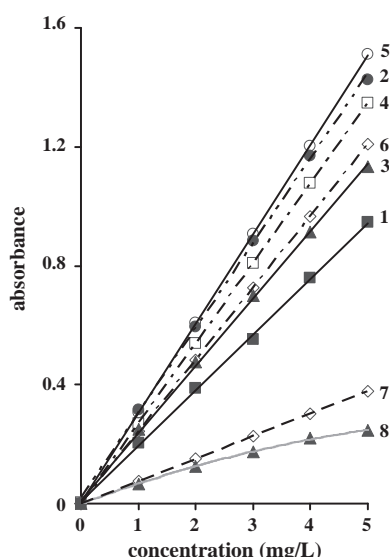
The absorbance at λ_{max} of bixin increased linearly with increasing concentration in dimethyl sulfoxide, acetone, dichloromethane, ethyl acetate, chloroform, dimethyl carbonate and cyclohexane, but not in hexane, in which it increased non-linearly (Fig. 4). This may be due to the poor solubility of bixin in hexane, as observed experimentally. Early studies by Zang et al. [42] showed the poor solubility of zeaxanthin in hexane has caused the increase non-linearly of absorbance with concentration. This is in a good agreement with the results of Silva et al. [37] and Chiste et al. [38] who reported that bixin shows more affinity for medium polar solvents.

Table 2 shows the parameters for the evaluation of validity for the standard. This finding is consistent with those of Khachik et al. [43] who stated that the correlation coefficient should be greater than 0.99, the intercept should be very close to zero, and the relative standard deviation of the regression (standard error of the estimate divided by mean concentration of standards multiplied by 100) should be less than 5%. Based on Eq. (5), the slope given in Table 2, can be taken as a reasonable estimate of the value of the absorption coefficient of bixin. These values are slightly lower

Table 1

Physical constants of the solvents and parameters of the absorption spectra.

Solvent	Onsager cavity model ^a			Hansen parameters ^b			$S_0 \rightarrow S_2$ transition energy	
	$R(n^2)$	$R(\epsilon)$	$R(\epsilon) - R(n^2)$	δ_D	δ_P	δ_H	λ_{\max} (nm)	ϵ (10^3 cm^{-1})
Dimethyl sulfoxide	0.284	0.938	0.654	18.4	16.4	10.2	473	21.24
Acetone	0.220	0.872	0.652	15.5	10.4	7.0	457	21.88
Dichloromethane	0.255	0.728	0.473	17.0	7.3	7.1	467	21.41
Ethyl acetate	0.227	0.626	0.399	15.8	5.3	7.2	456	21.93
Chloroform	0.267	0.565	0.298	17.8	3.1	5.7	470	21.28
Dimethyl carbonate	0.226	0.412	0.186	15.5	8.6	9.7	456	21.93
Cyclohexane	0.256	0.254	0.002	16.8	0.0	0.2	417	23.98
Hexane	0.229	0.229	0.000	14.9	0.0	0.0	408	24.51

^a Value obtained from Ref. [36].^b Value obtained from the HSPiP application notes program.**Fig. 4.** Relationship between absorbance at λ_{\max} and concentration of bixin in dimethyl sulfoxide (1), acetone (2), dichloromethane (3), ethyl acetate (4), chloroform (5), dimethyl carbonate (6), cyclohexane (7) and hexane (8).**Table 2**

Parameters for evaluating the validity of the standards.

Solvent	Slope $\times 10^3$	Intercept	Correlation coefficient
Dimethyl sulfoxide	185.40	0.0020	0.9994
Acetone	285.49	0.0183	0.9992
Dichloromethane	226.66	0.0109	0.9989
Ethyl acetate	269.26	0.0012	1.0000
Chloroform	300.91	0.0034	1.0000
Dimethyl carbonate	241.84	0.0743	0.9958
Cyclohexane	75.59	0.0013	0.9989

than previously published data reporting bixin to have an absorption coefficient of $2826 (282.6 \text{ l g}^{-1} \text{ cm}^{-1})$ at 467 nm in dichloromethane and $3230 (323.0 \text{ l g}^{-1} \text{ cm}^{-1})$ at 470 nm in chloroform [44]. If the possible presence of a small amount of residual extraction solvent may be considered, this difference seems to come from a different sourcing of the dye, modifying isomer composition. These values can be used as a reference for the comparison of absorption coefficient values for bixin in different solvents.

Conclusions

At similar concentrations, bixin has highly variable optical densities in different solvents. In aprotic polar solvents, bixin has a much lower $S_0 \rightarrow S_2$ transition energy than in aprotic non-polar solvents. Bixin has a higher absorption coefficient in aprotic polar

solvents than in aprotic non-polar solvents. Bixin showed the poor solubility in aprotic non-polar solvents. According to the Onsager cavity model and Hansen theory, these solvents effects were dependent principally on the refractive index of the solvents and the bixin–solvent dispersion interaction. This information can be used to identify the most appropriate solvents will be used in application methods which have become important in different fields, such as solvent extraction, purification, and quantification of bixin, design and synthesis of new sensitizing dye based on bixin. Since dimethyl carbonate has the value of $S_0 \rightarrow S_2$ transition energy and absorption coefficient is almost similar with acetone, it would be used in our future work as green solvent with benefit health.

Acknowledgments

This study was financially supported by Indonesian Directorate General of Higher Education (DIKTI). We also thank Dr. Leenawaty Limantara (Machung University) and Deni Ferdian, M.Sc (University of Indonesia) for helpful discussions.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.03.119>.

References

- [1] G. Giuliano, C. Rosati, P.M. Bramley, Trends Biotechnol. 21 (2003) 513–516.
- [2] M.A. Montenegro, O. Rios Ade, A.Z. Mercadante, M.A. Nazareno, C.D. Borsarelli, J. Agric. Food Chem. 52 (2004) 367–373.
- [3] S.V. Najar, F.O. Bobbio, P.A. Bobbio, Food Chem. 29 (1988) 283–289.
- [4] D. Das, S.C. Bhattacharya, Indian J. Fiber Textile Res. 32 (2007) 366–372.
- [5] G.R.M. Barcelos, D. Grotto, J.M. Serpeloni, A.F. Aissa, L.M.G. Antunes, S. Knassmüller Jr., F. Barbosa, Environ. Mol. Mutagen. 53 (2012) 535–541.
- [6] G.C. Dos Santos, L.M. Mendonça, G.A. Antonucci, A.C. Dos Santos, L.M.G. Antunes, L.M.P. Bianchi, Food Chem. Toxicol. 50 (2012) 335–340.
- [7] C.R. Cardarelli, M.T. Benassi, A.Z. Mercadante, Food Sci. Technol. 4 (2008) 1689–1693.
- [8] D.J. Yusá-Marco, M.T. Doménech-Carbó, I.L. Vaccarella, A.F.B. Dos Santos, S. Vicente-Palomino, L. Fuster-López, Publ. Inst. Univ. Rest. Patrim. UPV 3 (2008) 153–158.
- [9] N.M. Gómez-Ortiz, I.A. Vázquez-Maldonado, A.R. Pérez-Espadas, G.J. Mena-Rejón, J.A. Azamar-Barrios, G. Oskam, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 94 (2010) 40–44.
- [10] A. Hiendro, F. Hadary, W. Rahmalia, N. Wahyuni, Int. J. Eng. Res. Innov. 4 (2012) 40–44.
- [11] M. Olson, D.N. Allen, Natural photodynamic agents and their use. US20100266716, 2010.
- [12] A. Venugopalan, P. Giridhar, G.A. Ravishankar, Indian J. Fundam. Appl. Life Sci. 1 (2011) 9–31.
- [13] A.A. Ranaa, S.K. Rayc, H.P. Nurc, M.M. Karima, Int. J. Basic Appl. Sci. 10 (2010) 7–21.
- [14] S. Vasu, V. Pallaniyappan, H.P. Kothandam, S. Badami, Der Pharm. Lett. 2 (2010) 479–485.
- [15] H.V. Chuyen, N.T.N. Hoi, J.B. Eun, Int. J. Food Sci. Technol. 47 (2012) 1333–1338.

- [16] W. Rahmalia, J.F. Fabre, Z. Mouloungui, J. Nat. Pigm. 1 (2014) 12–23.
- [17] M.J. Scotter, L.A. Wilson, G.P. Appleton, L. Castle, J. Agric. Food Chem. 46 (1998) 1031–1038.
- [18] M.J. Scotter, L.A. Wilson, G.P. Appleton, L. Castle, J. Agric. Food Chem. 48 (2000) 484–488.
- [19] D.B. Rodriguez-Amaya, A Guide to Carotenoid Analysis in Food, ILSI Press, Washington, 2002.
- [20] M.S. Zakerhamidi, A. Ghanadzadeh, H. Tajilli, M. Maghadam, Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 77 (2010) 337–341.
- [21] S.N. Azizi, M.J. Chaichi, M. Yousefi, Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 73 (2009) 101–105.
- [22] M. Homocianu, A. Airiein, D.O. Dorohoi, J. Adv. Res. Phys. 2 (2011) 1–9.
- [23] M.S. Zakerhamidi, A. Ghanadzadeh, M. Moghadam, Chem. Sci. Trans. 1 (2012) 1–8.
- [24] L.M. Lewis, G.L. Indig, Dyes Pigm. 46 (2000) 145–154.
- [25] D. Patra, C. Barakat, Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 79 (2011) 1034–1041.
- [26] T.R. Anchondo, N.F. Holguin, D.G. Mitnik, Molecules 15 (2010) 4490–4510.
- [27] L.R. Christensen, in: H.A. Frank, A.J. Young, G. Britton, R.J. Cogdell (Eds.), The Electronic States of Carotenoids, Kluwer Academic Publisher, New York, 2004, pp. 137–157.
- [28] L. Onsager, J. Am. Chem. Soc. 58 (1936) 1486–1493.
- [29] B.S. Hudson, B.E. Kohler, K. Schulten, in: E.C. Lim (Ed.), Linear Polyene Electronic Structure and Potential Surfaces, Academic Press, New York, 1982, pp. 1–95.
- [30] C.M. Hansen, Hansen Solubility Parameters, second ed., Taylor and Francis Group, United States of America, 2007.
- [31] M. Scotter, Food Addit. Contam.: Part A 26 (2009) 1123–1145.
- [32] M.M. Enriquez, M. Fuciman, A.M. LaFountain, N.L. Wagner, R.R. Birge, H.A. Frank, J. Phys. Chem. 114 (2010) 12416–12426.
- [33] L. Zeichmeister, Cis-Trans Isomeric Carotenoids Vitamin A and Aryl polyenes, Academic Press Inc. Publisher, Vienna, New York, 1962.
- [34] O. Rios Ade, C.D. Borsarelli, A.Z. Mercadante, J. Agric. Food Chem. 53 (2005) 2307–2311.
- [35] Y. Koyama, R. Fuji, in: H.A. Frank, A.J. Young, G. Britton, R.J. Cogdell (Eds.), Cis-trans carotenoids in photosynthesis: configurations, Excited State Properties and Physiological Functions, Kluwer Academic Publisher, New York, 2004, pp. 161–188.
- [36] L. Wei-Long, W. De-Min, Z. Zhi-Ren, L. Ai-Hua, S. Wei-Hun, Chin. Phys. 19 (19) (2010) 1–6.
- [37] G.F. Silva, F.M.C. Gamarra, A.L. Oliveira, F.A. Cabral, Braz. J. Chem. Eng. 25 (2008) 419–426.
- [38] R.C. Chiste, F. Yamashita, C. Gozzo, A.Z. Mercadante, J. Chromatogr. A 1218 (2011) 57–63.
- [39] E. Stefanis, C. Panayiotou, Int. J. Thermophys. 29 (2008) 568–585.
- [40] D.W. Van Krevelen, Properties of Polymers, Elsevier, Amsterdam, 1997.
- [41] C.S. Oliveira, K.P. Branco, M.S. Babptista, G.L. Indig, Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 58 (2002) 2971–2982.
- [42] L.Y. Zang, O. Sommerburg, F.J.G.M. Van-Kuijk, Free Radical Biol. Med. 23 (1997) 1086–1089.
- [43] F. Khachik, G.R. Beecher, M.B. Goli, W.R. Lusby, Meth. Enzymol. 213 (1992) 347–359.
- [44] J.F. Reith, J.W. Gielen, J. Food Sci. 36 (1971) 861–864.

2nd Humboldt Kolleg in conjunction with International Conference on Natural Sciences,
HK-ICONS 2014

Effects of Cyclohexane/Acetone Ratio on Bixin Extraction Yield by Accelerated Solvent Extraction Method

Winda Rahmalia^{a,b,*}, Jean-François Fabre^a, Zéphirin Mouloungui^{a,c}

^aUniversité de Toulouse, INP-ENSIACET, LCA (Laboratoire de Chimie Agro-industrielle, 4 Allée Monso, F-31030 Toulouse, France

^bDepartment of Chemistry, Mathematic and Natural Science, Tanjungpura University

Jl. Ahmad Yani, Pontianak 78124, West Kalimantan, Indonesia

^cINRA, UMR 1010 CAI, F-31030 Toulouse, France

Abstract

In this study, accelerated solvent extraction (ASE) was applied to the quantitative extraction of bixin. The effects of cyclohexane/acetone ratios on bixin extraction yield were evaluated. Acetone was used in the process of pigment extraction and also played a major role in its analysis by UV-Vis spectrophotometry. Pure *cis*-bixin isolated by flash chromatography and characterized by Fourier Transform Infra Red spectrometry was used as a bixin standard for qualitative and quantitative analysis of annatto extracts which were obtained by accelerated solvents extraction. UV-Vis spectrophotometry analysis shows that the extraction using 100 % cyclohexane gives the lowest bixin yield. This is different from the UV-Vis spectra generated with acetone extraction. The difference in percentage of acetone shows significant effects on bixin extraction yields. The use of cyclohexane:acetone (60 % : 40 %) solution at 50 °C for 5 min heating time results the highest total bixin extraction yield (48.00 %) as compared to the other solvent ratios, and to the usual extraction methods using the same solvent (29.14 %). High pressure liquid chromatography analysis shows that bixin extracted by this method has purity degree of 68.16 %.

© 2015 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Peer-review under responsibility of the Scientific Committee of HK-ICONS 2014

Keywords: Accelerated solvent extraction; *cis*-bixin; flash chromatography; high performance liquid chromatography; UV-Vis spectrophotometry

Nomenclature

ASE	accelerated solvent extraction
FAO	Food and Agriculture Organization
WHO	World Health Organization

* Corresponding author. Tel.: +33 787 653 631.
E-mail address: winda.rahmalia@ensiacet.fr

1. Introduction

Annatto tree (*Bixa orellana* L.) is native to tropical South America. However, it is also cultivated in many countries in Central America, Africa and Asia. The main carotenoid found in its seeds is bixin (methyl hydrogen 9'-*cis*-6,6'-diapocarotene-6,6'-dioate, $C_{25}H_{30}O_4$; Fig. 1a). Small amounts of norbixin (9'-*cis*-6,6'-diapocarotene-6,6'-dioic acid, $C_{24}H_{28}O_4$; Fig. 1b) are also found. Bixin becomes the major carotenoid (80 %) of the annatto extracts. It is responsible for the reddish-orange color of the annatto seeds and their extract.

Commercial annatto preparations have been added to numerous foods to impart yellow to red colors¹⁻³. In addition, this pigment is used for textiles, varnishes, cosmetics, tattoos, and medicinal purpose⁴⁻⁷. Recently, natural bixin has been explored and used as a photosensitizer in organic solar cells⁸⁻¹⁰.

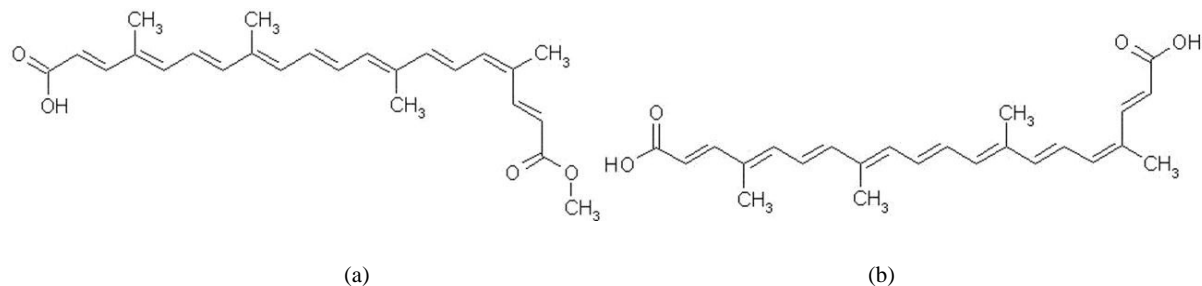


Fig. 1. Structure of *cis*-bixin (a) and *cis*-norbixin (b)

Annatto pigment can be separated from annatto seeds by many ways, including immersion of seeds in hot vegetable oil, dilute alkaline aqueous solutions and solvents. Recently, besides the usual methods with variation of solvents at room temperature, some extraction techniques using soxhlet, microwaves^{11,12}, ultrasounds and supercritical carbon dioxide fluid¹³⁻¹⁵ have also been investigated. However, the results of these studies seemed to be unsatisfactory both in terms of economics and efficiency. As a carotenoid, bixin is very susceptible to processing and storage conditions, which might cause significant color loss of annatto pigment^{16,17}.

For these reasons, it is necessary to develop extraction methods to separate analyte from its matrix effectively, quantitatively and rapidly with minimal solvent usage. Experiments were conducted to extract pigment from annatto seeds using accelerated solvent extraction under various conditions in order to obtain the optimum bixin extraction yield. This method is advantageous over the traditional maceration or soxhlet method in that it uses only about 10 mL to 20 mL of solvent per g samples and an extraction cycle can be completed within a very short period 10 min to 15 min. Generally, three to four cycles are required to completely extract the pigment contained in the sample¹⁸.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Annatto seeds were acquired in Pontianak city, West Kalimantan, Indonesia. Bixin was obtained commercially from *molecula.com*. The following solvents, all analytical grades: acetone (> 99.5 %), acetonitrile (99.8 %), acetic acid glacial (99 % to 100 %), cyclohexane (> 99.5 %) and hexane (97 %) were obtained from Sigma-Adrich, Germany.

2.2. Instrumentation

UV-Vis Spectrophotometer U-1800 and Fourier Transform Infra Red Spectrometer (FTIR) SHIMADZU, Flash Chromatography CombiFlash COMPANION automated purification methods, Accelerated Solvent Extraction Dionex-ASE 350, High Pressure Liquid Chromatography DIONEX HPLC summit ASI-100.

2.3. Procedure

2.3.1. Determination of total bixin content of annatto seed

The bixin concentration of the seeds was determined using an adaptation of the methodology described by FAO/WHO¹⁹. Around 1g of the seeds weighed precisely and the pigment thoroughly extracted with acetone until the seeds are colorless. Aliquots (0.1 mL) of the extracts were evaporated under N₂ flow and re-suspended in 10 mL with acetone. Absorbance was measured with an UV-Vis spectrophotometer at 487 nm and the bixin concentration was calculated according to the Lambert–Beer law, using $E_{1\%}^{1\text{cm}} = 3\,090$.

2.3.2. Preparation of purified bixin

The crude residue obtained from method 2.3.1. was purified by flash chromatography over silica gel particles (250 mesh to 400 mesh) using n-hexane (solvent A) and acetone (solvent B). Pressurized gas (10 psi to 15 psi [1 psi equal 6 894.76 Pascals]) is used to drive the solvent through the column of stationary phase. Several thin layer chromatographies (TLC) using mixtures of hexane : acetone were done to determine ideal parameters for flash chromatography. The best separation obtained with the use of hexane:acetone (2 : 1 v/v) and the target compound are presented at R_f 0.33 The purification conditions of annatto extract in this experiment are shown in Fig. 2.

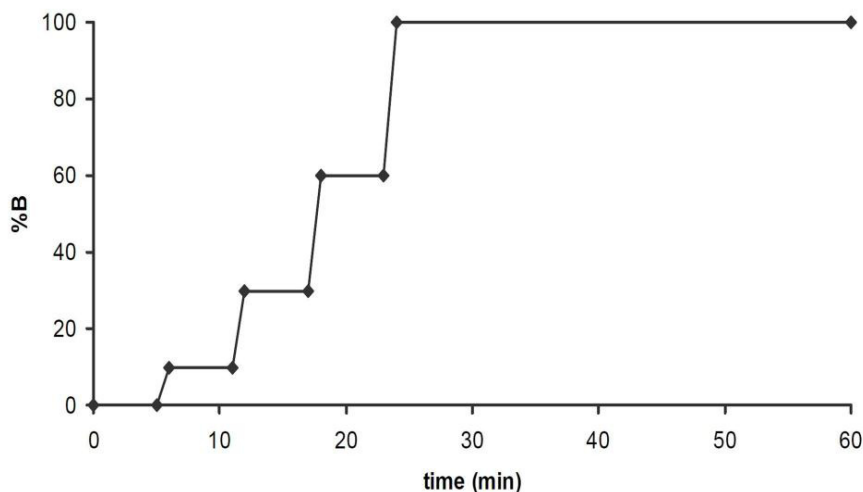


Fig. 2. Condition of bixin purification by flash chromatography

Eluates were collected and analysed by UV-Vis spectrophotometry, FTIR spectroscopy and HPLC. UV-Vis spectra were obtained in acetone. HPLC methods are explained in the method 2.3.5.

2.3.3. Accelerated solvent extraction

Annatto seeds were dried for 24 h at 50 °C in oven. A 22 mL stainless steel extraction cell was prepared by placing a cellulose filter in the capped end. The cell was packed with a mixture of ± 1 g samples and ± 3 g sands. Finally a second cellulose filter was placed before capping the cell. The ASE cell was placed into ASE carousel for extraction process.

Solvent extraction of pigment from annatto seeds was carried out using the Dionex-ASE 350. Extraction was performed with different percentages of cyclohexane/acetone (100 % : 0, 80 % : 20 %, 60 % : 40 %, 40 % : 60 %, 20 % : 80 %, 0 % : 100 %).

20 % : 80 %, 0 : 100 %). Extraction conditions involved a five min sample heating time at 50 °C followed by 100 min of total extraction time at 1 500 psi. Each 15 mL extract was transferred in glass vials. Extraction process on the same samples was repeated three cycles. The extracts were stored at -8 °C until analysis. All experiments were performed in triplicates.

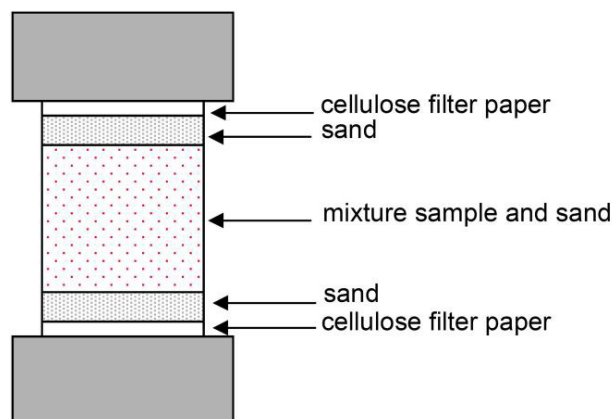


Fig. 3. Packing of ASE extraction cell

2.3.4. Usual extraction method

Amount of ± 1 g dried annatto seeds were added to 15 mL of the optimum solvent ratio obtained from method 2.3.3 and stirred magnetically for 6 h. The obtained solution was filtered with cellulose filter paper. Extraction process on the same samples was repeated three cycles. The extracts were stored at -8 °C until analysis. All experiments were performed in triplicates.

2.3.5. Quantitative analysis of bixin

Quantitative analysis of bixin was performed by UV-Vis spectrophotometer and HPLC equipped with ASI-100 automated sample injector and a photodiode array detector (PDA). The UV-Vis spectrophotometry method of the extract was described in the method 2.3.1.

HPLC analysis of the annatto extracts from ASE was performed on C-18 Spherisorb ODS-2 column, 150 mm \times 4.6 mm i.d., 3 μ m particle size, with acetonitrile / 0.5 % acetic acid (70 : 30 v / v) under isocratic conditions at a flow rate of 1.0 mL \cdot min⁻¹. Samples were detected at 455 nm on a PDA detector equipped with the Chromeleon software. All samples were filtered through a 0.22 mm filter prior to injection. A stock solution of bixin (25 mg \cdot L⁻¹ in acetonitrile) purified as indicated in methods 2.3.2. was used to generate the calibration. Four dilutions were prepared to give concentrations of 20 mg \cdot L⁻¹, 15 mg \cdot L⁻¹, 10 mg \cdot L⁻¹, and 5 mg \cdot L⁻¹, respectively. The calibration curve for bixin was generated by Chromeleon manager software.

3. Result and discussion

3.1. Characterization of pure bixin extracted from annatto seeds

In this study, pure bixin isolated from annatto seeds was used as a standard bixin for qualitative and quantitative analysis of annatto extracts which are obtained by accelerated solvent extraction. UV-Vis spectrophotometry analysis shows that the annatto seeds prepared by repeated extraction in this study presented 27.90 mg bixin \cdot g⁻¹ \pm 0.02 mg bixin \cdot g⁻¹ (2.79 % \pm 0.02 % weight). The average concentration of bixin was reported to vary from 12 mg \cdot g⁻¹ to 23 mg \cdot g⁻¹ seeds, depending on edaphic-climatic (such as temperature, illumination, rainfall and soil) and genetic (cultivar) factors²⁰.

In Fig. 4, the UV-Vis absorbance spectrum is shown for the purified bixin in acetone. The absorption maxima for bixin expected at 487 nm, 457 nm and 429 nm¹⁹ are shown a good agreement with the experimental results. In this study, acetone was used in the process of extracting pigment and also played a major role in the pigment analysis by UV-Vis spectrophotometry. The acetone solvent tends to produce pigments with the highest absorption peak²⁰. Hence, the spectrophotometric respon of pigments facilitate its qualitative and quantitative analysis. The contribution of this solvent to the extraction in various species was comparatively studied¹⁹.

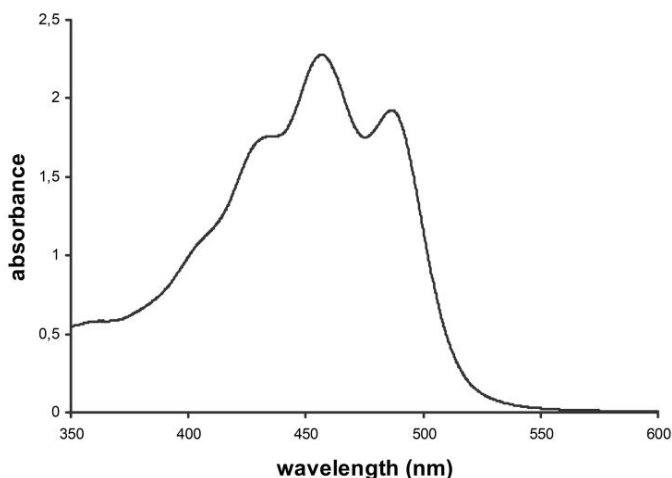


Fig. 4. UV-Vis spectrum for pure bixin in acetone

The FTIR spectrum of annatto extract (Fig. 5a) shows the following bands: at 3 417 cm^{-1} the -O-H stretching vibration is observed, at 2 924 cm^{-1} and 2 853 cm^{-1} the H-C-H bending vibration, at 1 717 cm^{-1} the carboxylic C=O group, at 1 617 cm^{-1} the O-H bending vibration, at 1 562 cm^{-1} and 1 426 cm^{-1} the alkene C=C stretching, at 1 378 cm^{-1} the C-H bending of the methyl groups, at 1 256 cm^{-1} the C=O stretching, at 1 160 cm^{-1} symmetric and asymmetric vibrations of the C-O-C ester group, at 1 008 cm^{-1} asymmetric C-H bending, 963 cm^{-1} the methylene rocking vibration of *trans*-carotenoid, at 846 cm^{-1} the coupling of the C-O stretching vibrations, at 826 cm^{-1} the terminal methylene and at 722 cm^{-1} the methylene rocking vibration of *cis*-carotenoid²¹.

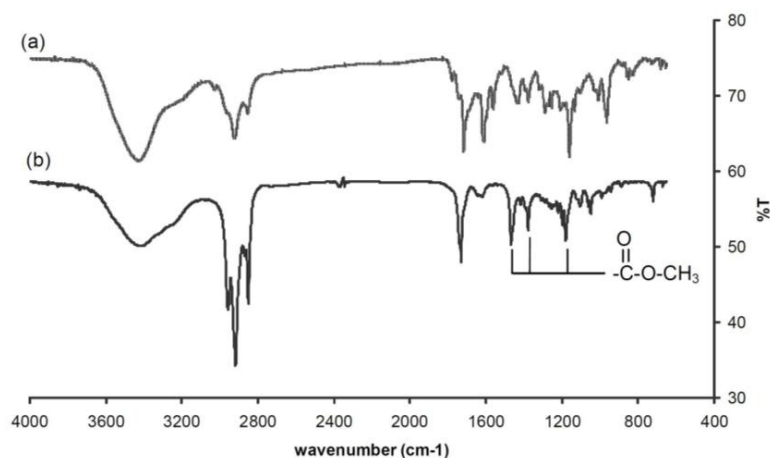


Fig. 5. FTIR spectra for annatto extract (a) and pure bixin (b)

The FTIR spectra show the difference between annatto extract and pure bixin spectrum. This suggests that there are other components contained in the annatto extract. Traces of bixin diesters may be found in the annatto extract. Tirimanna²² postulated the presence of other minor carotenoids in annatto, which included β -carotene, cryptoxanthin, lutein, zeaxanthin and methyl bixin. The presence of a range of lycopenoate analogues and other minor carotenoids in annatto was also reported by Mercadante et al.²³.

However, the major colouring component of annatto is confirmed as bixin because the difference between annatto extract and pure bixin spectra are not significant. Spectra of bixin obtained from flash chromatography in Fig. 5b are confirmed as pure *cis*-bixin. The following bands were observed in the bixin spectrum: at 3 420 cm^{-1} the -O-H stretching vibration is observed, at 2 957 cm^{-1} , 2 917 cm^{-1} and 2 850 cm^{-1} the H-C-H bending vibration, at 1 731 cm^{-1} the C=O ester group, at 1 620 cm^{-1} the O-H bending vibration, at 1 469 cm^{-1} the alkene C=C stretching, at 1 378 cm^{-1} the C-H bending of the methyl groups, at 1 220 cm^{-1} the C=O stretching, at 1 180 cm^{-1} symmetric and asymmetric vibrations of the C-O-C ester group, and at 720 cm^{-1} the methylene rocking vibration of *cis*-carotenoid²¹.

HPLC analysis was also performed to compare the retention time between bixin obtained commercially and bixin purified by flash chromatography. The results from both bixin samples indicated the same retention time. HPLC analysis of the bixin purified by flash chromatography indicates a purity degree of 88.11 % which the other contain are 11.75 % di-*cis* bixin and 0.14 % unknown compound. This purity degree was calculated as the percentage of the bixin peak area relative to total area.

3.2. Bixin extraction yield by accelerated solvent extraction

Extraction is a function of the solvation energy in the aqueous phase as well as the solvation energy in the organic phase. The important factors are physical properties of the solvent, such as dielectric constant, dipole moment and solubility parameters. The solubility parameters can describe the energetic cost for cavity formation, while measured values for polarity and hydrogen bonding can describe the gain in energy for solvation. Table 1²⁴ shows the physical properties of cyclohexane and acetone.

Table 1. Physical properties of cyclohexane and acetone

Physical properties	Cyclohexane	Acetone
Boiling point (°C)	80.80	56.20
Dielectric constant	2.00	20.70
Density (g · mL ⁻¹)	0.78	0.79
Dipole moment (D)	0.00	2.70
pKa	52.00	19.20

Based on Table 1, cyclohexane is very non-polar compared to acetone. Achondo et al.¹⁰ calculated the dipole moment of *cis*-bixin by computational methods, which is 1.88 D. For these reasons, mixtures of cyclohexane and acetone were made to obtain a polarity range of solvent in order to obtain the optimum solvent ratio for bixin extraction.

UV-Vis spectrophotometry analysis of bixin extraction obtained by ASE based on the methodology described by FAO/WHO is presented in Table 2. In this study, bixin extraction yields were calculated by the formula:

$$\text{Bixin extraction yield (\%)} = \frac{\text{Bixin content in annatto extract obtained by ASE (\%)}}{\text{Total bixin content of annatto seeds (\%)}} \times 100\% \quad (1)$$

Based on the methodology described by FAO/WHO, the use of 100 % cyclohexane gives the lowest bixin yield. Its UV-Vis spectra do not show the typical spectra of bixin. This is different from the UV-Vis spectra generated by the extraction using 100 % acetone and also the other solvents with addition of acetone in the solvent (Fig. 6). Acetone is a good extraction solvent for plant pigments as it breaks down cell walls and is miscible with the pigments²⁵. Acetone which has pKa of 19.20 is a weaker acid of Brønsted-Lowry than bixin (pKa 4.90¹⁰). Stronger acids will react with the conjugate bases of weaker acids. Hence, acetone is a good solvent for bixin.

The difference in volume of acetone shows significant effects on bixin extraction yields. A significant increase in bixin extraction yields was observed with the use of cyclohexane:acetone (60 % : 40 %) solution at 50 °C for 5 min heating time (48.00 % total of three cycles extraction). This result is higher than the other solvent ratios, even higher than bixin extracted by the usual methods using cyclohexane:acetone (60 % : 40 %) solution (29.14 %). This improvement was possibly due to a polarity increase of the solvent.

The effect of solvent polarity in the bixin extraction was evaluated by Cardarrelli et al.²⁶, who used methanol/water (1 : 1 v / v), ethanol/water (1 : 1 v / v), methanol, ethanol, ethyl acetate and hexane. They indicated that the best solvent for bixin extraction was ethyl acetate (4.9 mg bixin · g⁻¹ seeds) in ultrasonic bath with mass/volume ratio of 1 : 2, at room temperature. This suggests that bixin is soluble in the most polar organic solvents. The structure of bixin with 25 carbons and an acid and methyl ester end-groups is more polar than the carotenoids usually found in foods (chain with 40 carbons) and shows more affinity for medium polar solvents.

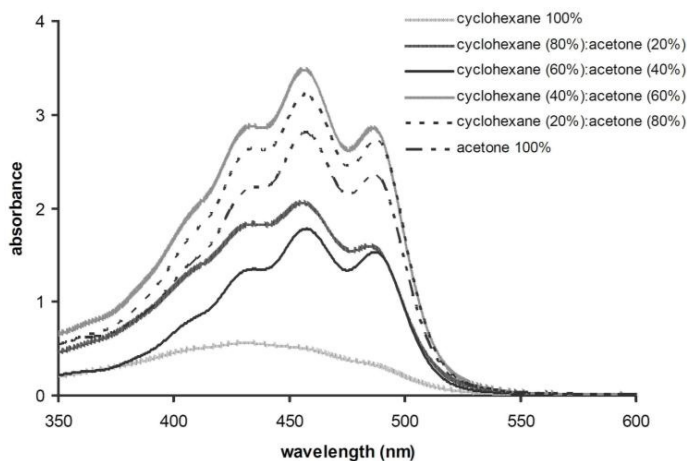


Fig. 6. UV-Vis spectrum of annatto extracts obtained by accelerated solvent extraction after the first extraction cycles excepted cyclohexane:acetone (60 % : 40 %) (the third extraction cycles)

Table 2. Yields of bixin extracted by ASE with the various cyclohexane and acetone ratios based on the methodology described by FAO/WHO

Percent of solvent (%)		λ_{max} (nm)	Percentage of bixin extracted by ASE (%)			
Cyclohexane	Acetone		I	II	III	T
<u>ASE</u>						
100	0	431	1.87 ± 0.03	0.38 ± 0.04	0.17 ± 0.04	2.42 ± 0.05
80	20	434; 455.5; 485	9.14 ± 0.04	4.98 ± 0.03	3.57 ± 0.04	17.69 ± 0.09
60	40	434; 456; 487	26.93 ± 0.03	12.16 ± 0.02	8.92 ± 0.03	48.00 ± 0.05
40	60	433.5; 456; 486.5	16.43 ± 0.13	11.00 ± 0.13	9.07 ± 0.10	36.50 ± 0.21
20	80	433.5; 456.5; 487.5	15.76 ± 0.02	13.08 ± 0.03	7.33 ± 0.04	36.17 ± 0.03
0	100	435; 456; 486.5	13.55 ± 0.03	10.03 ± 0.03	6.44 ± 0.03	30.02 ± 0.03
<u>USUAL METHOD</u>						
60	40	434; 456; 487	16.23 ± 0.05	8.04 ± 0.05	2.87 ± 0.06	29.14 ± 0.05

I: the first extraction, II: the second extraction, III: the third extraction, T: total percentage of bixin extracted after three cycles extraction

However, an increase in the ratio of acetone in the solvents ratio (cyclohexane:acetone) 40 % : 60 %, 20 % : 80 % and 0 : 100 %, decrease bixin extraction yields. Some studies reported that the least polar and the most polar solvents tested showed very low bixin extraction efficiency^{25,26}.

3.3. High performance liquid chromatography study

HPLC method proposed provided good linearity, sensitivity, procedure accuracy, system precision and suggested its suitability for analysis of carotenoids in annatto seeds²⁷. The retention time of purified bixin used in this study is 4.11 min (Fig. 7). For this reason, the effect of solvents to bixin purity degree in annatto extracts from ASE was

confirmed by comparing its retention times. For the target compounds, linear regression analysis was performed by using external calibration curves.

The results from the HPLC analysis of bixin extraction yields showed reasonable agreement with both spectrophotometry methods. The results in Table 3 show a significant increase in bixin extraction yields with the use of cyclohexane:acetone (60 % : 40 %). The results from spectrophotometry methods were slightly higher than the result found by HPLC analysis, indicating the presence of non-bixin absorbing species.

Based on HPLC analysis, the use of 100 % cyclohexane does not allow a good extraction, while the use of cyclohexane:acetone (80 % : 20 %) gives a purity degree of 5.49 %. The use of cyclohexane:acetone (60 % : 40 %) gives bixin extracted which has purity degree of 68.16 %. An increase of acetone ratio did not cause a significant increase in bixin purity degree. The use of cyclohexane:acetone (40 % : 60 %, 20 % : 80 %, 0 : 100 %) give 72.58 %, 64.17 %, and 70.02 % purity degree respectively.

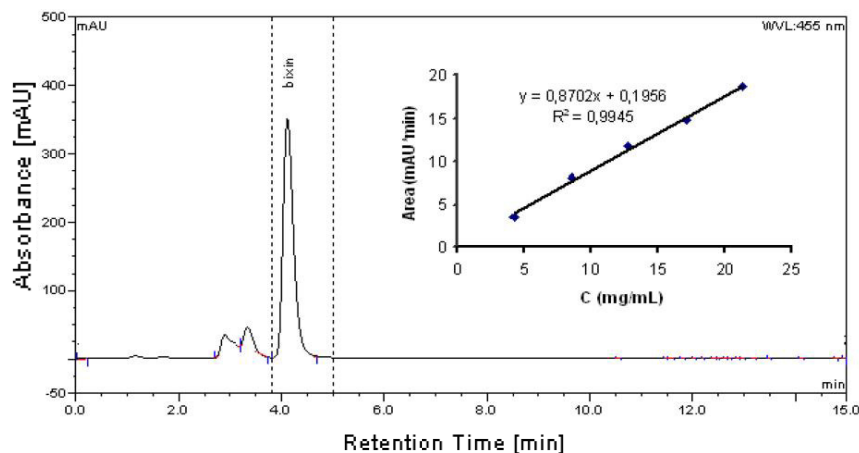


Fig. 7. HPLC chromatogram and calibration curve of purified bixin obtained by flash chromatography

Table 3. Yields of bixin extracted by ASE with the various cyclohexane and acetone ratios based on the HPLC methods

Percent of solvent (%)		Percentage of bixin extracted by ASE (total of three cycles extraction) (%)
Cyclohexane	Acetone	
<u>ASE</u>		
100	0	0.96
80	20	19.87
60	40	42.76
40	60	28.05
20	80	28.92
0	100	26.59
<u>USUAL METHOD</u>		
60	40	29.09

Crystalline bixin products of 80 % to 97 % purity may be obtained by extraction of annatto seeds with certain organic solvents and subsequently produced as a solvent-free product¹⁷. Low purity bixin produced in this experiment may be caused by the heating temperature of 50 °C. This is evidenced by the purity of bixin generated through the usual method with a purity degree of 81.30 %.

The formation of several degradation products was confirmed by HPLC (Fig. 8) and possible identification in Table 3. The area of the peak 5 with a retention time of 3.14 min in Fig. 8a is greater than peaks with similar retention times (2.86 min and 3.29 min). The retention times of these products were close to that of bixin, indicating that these products could be geometrical isomers of bixin. Rios et al.²⁸ indicated that the degradation product which has close retention time with bixin may be di-*cis*-bixin. The di-*cis*-bixin isomers can be considered as reaction intermediates that produce all-*trans*-C-17 irreversibly (peak 1) or return reversibly to bixin (peak 6)²⁸. Peaks 3 and 4 showed a smaller retention time than those of bixin and peaks 5 and 6. These features are coincident with those reported for all-*trans* norbixin in a similar solvent mixture.

Table 4. Possibly identification of degradation products caused by temperature

No. Peak Fig. 8a	Retention time (min)		Possibly identification
	Fig. 8a	Fig. 8b as comparison	
6	4.05	4.05	bixin
5	3.14	3.20	di- <i>cis</i> -bixin
4	2.47	2.86	
3	2.28	2.33	all- <i>trans</i> -norbixin
2	1.62	1.14	not identified
1	1.26		all- <i>trans</i> -C-17

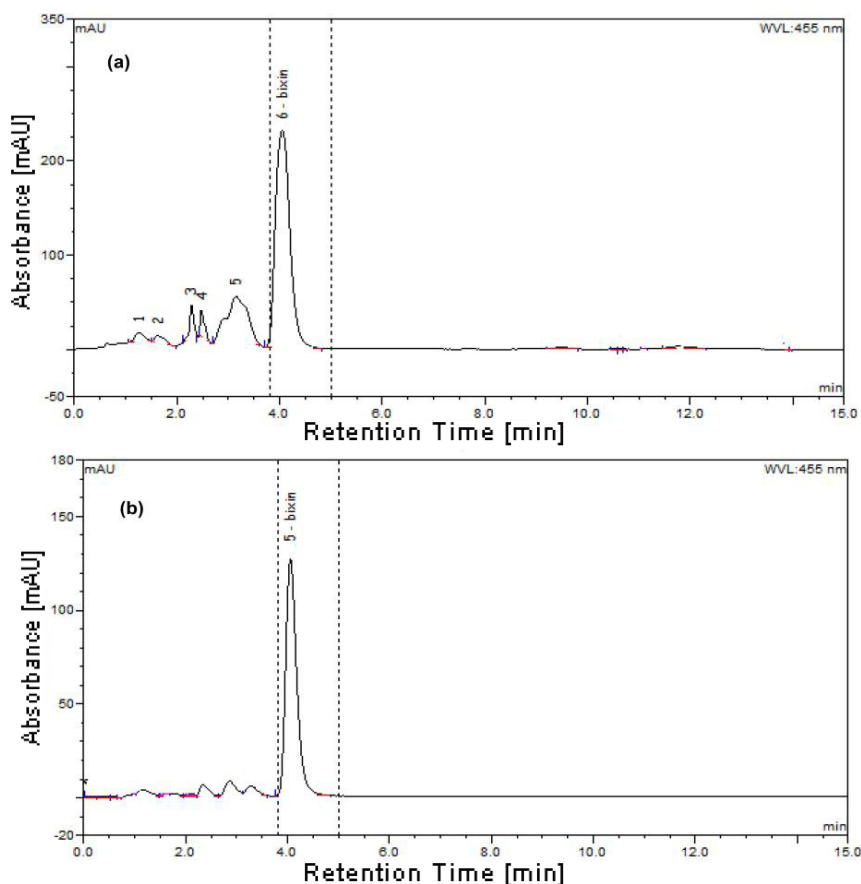


Fig. 8. HPLC chromatogram of annatto extract obtained by ASE (a) and annatto extract obtained by usual method (b) with use of cyclohexane:acetone (3:2)

4. Conclusion

Based on the methodology described by FAO/WHO and HPLC analysis, the difference in percentage of acetone shows significant effects on bixin extraction yields by accelerated solvent extraction. Acetone is a good extraction solvent for bixin as it breaks down cell walls and is miscible with bixin. Acetone show also the best resolution for analysis of annatto extracts by UV-Vis spectrophotometry. However, use of 100 % acetone decrease bixin extraction yields. Therefore, mixtures of cyclohexane and acetone are beneficial to obtain a polarity range in order to obtain

the optimum solvent ratio for bixin extraction. In this study, optimum bixin extraction yield was obtained by using cyclohexane:acetone (60 % : 40 %) solution.

Acknowledgements

The authors thank the financial support of the Indonesian Directorate General of Higher Education (DIKTI) and Tanjungpura University, West Kalimantan, Pontianak, Indonesia.

References

1. Noppe H, Martinez SA, Verheyden K, Loco JV, Beltran RC, Brabander HFD. Determination of bixin and norbixin in meat using liquid chromatography and photodiode. *Food Additives and Contaminants* 2008;1:1–8.
2. Scotter MJ, Wilson LA, Appleton GP, Castle L. Analysis of annatto (*Bixa orellana*) food coloring formulations. 1. determination of coloring components and colored thermal degradation products by high-performance liquid chromatography with photodiode array detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 1998;46:1031–1038.
3. Selvi AT, Aravindhana R, Madhan B, Raghava-Rao. Studies on the application of natural dye extract from *Bixa orellana* seeds for dyeing and finishing of leather. *Industrial Crops and Products* 2013;43:84–86.
4. Marco DJY, Carbo MTD, Vaccarella IL, Santos AFB, Palomino SV, Lopez LF. Characterization of colouring compounds in annatto (*Bixa orellana* L.) used in historic textiles by means of UV-Vis Spectrophotometry and FTIR spectroscopy. *Publicacion del Instituto Universitario de Restauracion del Patrimonio de la UPV* 2008;3:153–158.
5. Barcelos GFM, Grotto D, Serpeloni JM, et al. Bixin and norbixin protect against DNA-damage and alterations of redox status induced by methylmercury exposure in vivo. *Environmental and Molecular Mutagenesis* 2012;53:535–541.
6. Santos GC, Mendonca LM, Antonucci GA, Santos AC, Antunes LMG, Bianchi LMP. Protective effect of bixin on cisplatin-induced genotoxicity in PC12 cells. *Food and Chemical Toxicology* 2012;50:335–340.
7. Das D. Dyeing of wool and silk with *Bixa orellana*. *J Fibre Text Res* 2007;32:366–372.
8. Gomez-Ortiz NM, Vazquez-Maldonado IA, Perez-Espadas AR, Mena-Rejon GJ, Azamar-Barrios JA, Oskam G. Dye-sensitized solar cells with natural dyes extracted from achiote seeds. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2010;94:40–44.
9. Hiendo A, Hadary F, Rahmalia W, Wahyuni N. Enhanced performance of bixin sensitized solar cells with activated kaolinite. *International Journal of Engineering Research and Innovation* 2012;4:40–44.
10. Anchondo TR, Holguin NF, Mitnik DG. Natural carotenoids as nanomaterial precursors for molecular photovoltaics: a computational DFT study. *Molecules* 2010;15:4490–4510.
11. Chowdhury AI, Mollaa MDAI, Sarkerb M, et al. Preparation of edible grade dye and pigments from natural sources *Bixa orellana* Linn. *International Journal of Basic & Applied Sciences* 2010;10(4):7–21.
12. Vasu S, Pallaniyappan V, Kothandam, HP, Badami S. Microwave facilitated extraction of bixin from *Bixa orellana* and its in-vitro antioxidant activity. *Der Pharmacia Lettre* 2010;2(2):479–485.
13. Rodrigues LM, Alcazar-Alay SC, Gomes MTMS, Meireles AA. *Pressurized liquid extraction (PLE) of bixin from deferred annatto seeds*. Paper presented at: III Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids Cartagena de Indias; 2013 April 1st – 5th; Colombia.
14. Anderson SG, Nair MG, Chandra A, Morrison E. Supercritical fluid carbon dioxide extraction of annatto seeds and quantification of trans-bixin by high liquid chromatography. *Phytochemical Analysis* 1997;8:247–249.
15. Silva JF, Gamara FMC, Oliveira AL, Cabral FA. Extraction of bixin from annatto seeds using supercritical carbon dioxide. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 2008;25(6):419–426.
16. Chuyen HV, Hoi NTN, Eun JB. Improvement of bixin extraction yield and extraction quality from annatto seed by modification and combination of different extraction methods. *International Journal of Food Science and Technology* 2012;47:1333–1338.
17. Scotter M. The chemistry and analysis of annatto food colouring: a review. *Food Additives and Contaminants* 2009;26:1123–1145.
18. Bup DN, Kapseu C, Matos L, Mabiala B, Mouloungui Z. Influence of physical pretreatments of sheanuts (*Vitellaria paradoxa* Gaertn.) on butter quality. *Eur J Lipid Sci Technol* 2011;113:1152–1160.
19. FAO-WHO. *Compendium of food additive specifications*. FAO JECFA Monograph: Rome; 2006.
20. Shuhama IK, Aguiar ML, Oliveira WP, Freitas LAP. Experimental production of annatto powders in spouted bed dryer. *Journal of Food Engineering* 2003;59:93–97.
21. Lorand T, Molnar P, Deli J, Toth G. FT-IR study of some seco- and apocarotenoids. *J Biochem Biophys Methods* 2002;53:251–258.
22. Tirimanna ASI. Study of the carotenoid pigments of *Bixa orellana* L. seeds by thin layer chromatography. *Mikrochimica* 1981;2:11–16.
23. Mercadante AZ, Steck A, Pfander H. Isolation and identification of new apocarotenoids from annatto (*Bixa orellana*) seeds. *J Agric Food Chem* 1997;45:1050–1054.
24. Rydberg J, Cox M, Musikas C, Choppin GR. *Solvent extraction: principle and practice*. 2nd ed. New York: Marcel Dekker; 1992.
25. Dunn JL, Turnbull JD, Robinson SA. *Comparison of solvent regimes for the extraction of photosynthetic pigments from leaves of higher plants* [Report]. University of Wollongong, Australia. 2004.
26. Cardarelli CR, Benassi MT, Mercadante AZ. Characterization of different annatto extracts based on antioxidant and colour properties. *LWT-Food Science and Technology* 2008;41:1689–1693.
27. Chiste RC, Yamashita F, Gozzo C, Mercadante AZ. Simultaneous extraction and analysis by high performance liquid chromatography coupled to diode array and mass spectrometric detectors of bixin and phenolic compounds from annatto seeds. *Journal of Chromatography A* 2011;1218:57–63.
28. Rios AD, Borsarelli CD, Mercadante AZ. Thermal degradation kinetics of bixin in an aqueous model system. *J Agric Food Chem* 2005;53:2307–2311.

BIXIN ADSORPTION CHARACTERISTIC ON TiO₂

¹WINDA RAHMALIA, ²JEAN-FRANCOIS FABRE, ³THAMRIN USMAN, ⁴ZEPHIRIN MOULOUNGUI

^{1,2,4}Université de Toulouse, INP-ENSIACET, LCA (Laboratoire de Chimie Agro-industrielle), 4 Allée Monso, F-31030 Toulouse, France

^{1,3}Departement of Chemistry, Mathematic and Natural Science, Tanjungpura University, Jl. Ahmad Yani, Pontianak 78124, West Kalimantan, Indonesia 3INRA, UMR 1010 CAI, F-31030 Toulouse, France

E-mail: ¹winda.rahmalia@ensiacet.fr., ²JeanFrancois.Fabre@ensiacet.fr, ³thamrin.usman@ymail.com, ⁴zephirin.mouloungui@ensiacet.fr

Abstract- The adsorption of bixin in dimethyl carbonate on TiO₂ anatase and P25 surface was investigated. The effects of contact time and dye concentration on adsorption capacity and kinetics were studied experimentally. Bixin adsorption on anatase-TiO₂ followed the Langmuir model ($q_m = 13.0 \text{ mg.g}^{-1}$, $r^2 = 0.98$), while for bixin adsorption on P25-TiO₂ was favourable with the Freundlich model ($K_f = 37.9 \text{ mg}^{0.13} \text{L}^{0.87} \text{g}^{-1}$, $r^2 = 0.92$). For both adsorbents, dye adsorption followed pseudo-second order kinetics, where k_2 of TiO₂ P25 was ten times higher than k_2 of TiO₂ anatase.

Key words- anatase, adsorption, bixin, Langmuir

I. INTRODUCTION

Dye-sensitized solar cell (DSSC) which is also called Grätzel cells are a novel type of solar cells. It provides credible alternative concept for inorganic solid-state photovoltaic devices. Solar to electrical conversion efficiency has reached 11% based on ruthenium bipyridyl complex sensitizer, nanocrystalline TiO₂, and iodine/iodide redox electrolyte [1]. However, the use of natural dyes in solar cells is a promising development to this technology because it cuts down the high cost of noble metals and chemical synthesis. Natural dyes are also easily available resources and being environmentally friendly. Therefore, this type of solar cell has attracted considerable attention from the academic and industrial communities.

Numerous kinds of pigments, such as anthocyanin, carotenoid, chlorophyll, and flavonoid, extracted from various plant components, such as leaves, fruits, and flowers, have been tested [2]-[7]. Prerequisites for photosensitizers to function in DSSC are the absorption in the visible or near-infrared regions of the solar spectrum [8]. The photostability of the DSSC sensitizer material must be capable of undergoing many redox cycles without decomposition, and must also have the ability to carry attachment groups, such as phosphonate or carboxylate, to promptly graft it to the TiO₂ oxide [4].

Among naturally occurring carotenoids, bixin (methyl hydrogen 9'-cis-6,6'-diapocarotene-6,6'-dioate, C₂₅H₃₀O₄, CAS Number: 39937-79-5, Figure 1) is potential dye that has been explored as sensitizer in DSSC because of its 9'-cis structure and two carboxylic groups, one of which is a methyl carboxyester. Carboxylic group of bixin can react easily with surface hydroxyl groups of the metal oxide. There are several binding modes between the TiO₂ and a dye molecule with at least one carboxylic group (COOH), such as monodentate ester-type, bidentate chelating, bidentate bridging, H-bonded, double H-bonded, carboxylate, and monodentate

through CD [8]-[11]. Which mode of chemisorption between TiO₂ and COOH is prevalent depends on the structure of dye, its anchoring groups, the pH, and the metal oxide's preparation [9].

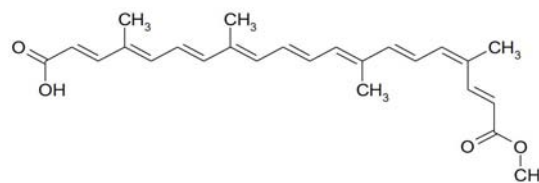


Figure 1 Cis-bixin structure

Gómez-Ortíz et al. [12] have explored the application of annatto, bixin and norbixin extracted from the seeds of *Bixa orellana* in DSSC using TiO₂ nanostructured. They reported that the best results were obtained with bixin-sensitized TiO₂ solar cells (BSSC) with efficiencies of up to 0.53%. They suggested the low cell efficiencies are related to low injection efficiencies, indicating that the overlap of the dye excited states and the metal oxide conduction band, the dye regeneration kinetics, and the dye excited state life time are not optimal. Otherwise, stability of natural photosensitizers in DSSC is debated.

To protect bixin from degradation and in order to enhance cell performance, Hiendro et al. [13] immobilized bixin on activated kaolinite and it was used as a sensitizer in nanocrystalline TiO₂ based DSSC. The experimental results showed that kaolinite-bixin has UV-Vis light absorption, photostability, and photoelectric conversion efficiency better than pure bixin. In this case, kaolinite-bixin sensitized solar cells yielded conversion efficiencies up to 1.01%. These results illustrate the bixin is a promising natural carotenoids in DSSC applications. In fact, surface of TiO₂ nanoparticle provides sufficient anchoring sites for dye molecules, which excite electrons by absorbing photons to produce electric current. This large surface, however, also promotes the back electron transfer at the solvent-exposed parts of the TiO₂, which is

considered to be a main limitation on the cell efficiency [14]-[16]. Although much effort has been made in the surface modification of TiO₂ to reduce the degree of the interfacial charge recombination between the TiO₂ surface and the electrolyte, very few studies describe the adsorption characterization of dye sensitizer on TiO₂ surface [10],[17],[18]. When considering overall fabrication process, dye adsorption process is a kind of rate-determining step because of long adsorption time. Therefore, time for overall fabrication process will be reduced if dye adsorption is quickly completed. The high concentration of dye solution has been found to accelerated dye adsorption and can explain the how much dye optimum concentration insulated on the TiO₂ surface. The bonding type between adsorbent and adsorbate was also very important [10].

We previously reported that the transition energy and molar attenuation coefficient of bixin in dimethyl carbonate were similar to those in acetone [19]. Dimethyl carbonate would therefore be an appropriate alternative to volatile organic solvents like the non-polar aprotic solvent acetone. Dimethyl carbonate is a widely used alkyl carbonate with many applications in novel green chemistry. It is a valuable chemical for industrial chemical engineering, due also to its low toxicity [20]. Hence, in this paper, we investigated bixin adsorption characterization on anatase-TiO₂ and P25-TiO₂ surface in dimethyl carbonate as solvent.

The amount of bixin adsorbed on TiO₂ powder was measured with time, from which the adsorption reaction order and reaction constant is evaluated. This information can be used to identify the most appropriate electrode will be used in application method for producing dyes sensitized solar cell based on bixin pigment. Since dimethyl carbonate showed good efficiency in adsorption process, it would be used in our work as green solvent with benefit health.

II. DETAILS EXPERIMENTAL

2.1 Materials

Bixin crystals containing 88.11% cis-bixin and 11.75% di-cis-bixin and 0.14% unknown compound were obtained by the extraction and purification processes explained elsewhere by Rahmalia et al. [21]. Titanium (IV) oxide anatase nanopowder (<25 nm particle size, 99.7% trace metals basis, specific surface area 45-55 m²/g), titanium (IV) oxide aerioxide P25 (21 nm particle size, 99.5% trace metals basis, specific surface area 35-65 m²/g), and dimethyl carbonate (99%) were supplied by Sigma-Adrich, Germany.

2.2 Procedures

2.2.1 Bixin adsorbed on TiO₂

In this experiment, we compared anatase-TiO₂ and P25-TiO₂ as adsorbent. The stock solution of bixin (± 20 mg/L) was prepared in dimethyl carbonate. Solutions of required concentration ($\pm 2-15$ mg/L) were prepared by diluting the stock solution. Amount

of 30 mg of the adsorbent was added to 5 mL solution of bixin ($\pm 2-15$ mg/L). The mixtures were shaken at 300 rpm in a rotary shaker at 293 K. The samples were withdrawn after 30 minutes (predetermined equilibrium time) and a few millilitres of the supernatant solution were pipetted out. The absorption spectrum was obtained immediately using UV-Vis Spectrophotometer. The concentrations of bixin in solutions were determined by UV-Spectrophotometer calibrated at 456 nm. For the contact time studies, the residual concentration of 5 mL bixin (± 10 mg/l) with adsorbent (30 mg) were measured at varying time intervals between 0-120 min. The experiments were carried out in triplicate and average values were reported.

III. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Adsorption study of bixin on TiO₂ surface

3.1.1 Adsorption isotherm

Adsorption properties and equilibrium parameters, commonly known as adsorption isotherms, describe how the adsorbate interacts with adsorbents, and comprehensive understanding of the nature of interaction. Isotherms help to provide information about the optimum use of adsorbents. So, in order to optimize the design of an adsorption system, it is essential to establish the most appropriate correlation for the equilibrium curve. There are several isotherm equations available for analyzing experimental sorption equilibrium parameters. However, the most common types of isotherms are the Langmuir and Freundlich models. We selected these models to explicate bixin-TiO₂ interaction in this study. They are the best models to explain the trend of adsorption based on the essence of adsorbents saturated with adsorbate after enough contact time.

The Freundlich isotherm describes the non-specific adsorption of a heterogeneous system and reversible adsorption. The linear form of the Freundlich equation (Eq. 1) is expressed as [22]:

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (1)$$

where q_e is amount of dye adsorbed per unit of adsorbent (mg/g), C_e is the concentration of dye solution at adsorption equilibrium (mg/L), K_F (mg^{1-1/n}L^{1/n}/g) and n are the Freundlich adsorption isotherm constants. The value of $1/n$ represents a joint measure of both the relative magnitude and diversity of energies associated with a particular sorption process. A $1/n = 1$ indicates linear adsorption and, therefore, equal adsorption energies for all sites. A value of $1/n > 1$ represents a concave, curved upward, S-type (solvent affinity-type isotherm), where the marginal sorption energy increases with increasing surface concentration. A value of $1/n < 1$ represents a convex, curved downward, L-type (Langmuir-type isotherm), where the marginal sorption energy decreases with increasing surface concentration. It may arise where the competition of solvent for sites is minimal or the adsorbate is a planar molecule.

In the Langmuir model the mass of solute adsorbed per unit mass of adsorbent increases linearly by increasing the solute concentration at low surface coverage, approaching to an asymptotic value when adsorption sites approach saturation. Three important assumptions made in deriving Eq. 2 are: (1) the energy of adsorption is the same for all sites and is independent of degree of surface coverage, (2) adsorption occurs only on localized sites, with no interaction between adjoining adsorbed molecules, and (3) the sorption maximum represents a monolayer coverage. The linear form of the Langmuir equation (Eq. 2) is expressed as [23]:

$$C_e/q_e = 1/K_L q_m + (1/q_m)C_e \quad (2)$$

where q_m is the maximum amount of adsorption which complete monolayer coverage on the adsorbent surface (mg/g), and K_L is the Langmuir constant (L/mg).

Table 1 shows the calculated values of Freundlich and Langmuir model's parameters. The linear calculations reveal that the equilibrium data for bixin adsorption on anatase-TiO₂ followed the Freundlich and Langmuir equation with $r^2 > 0.90$. However, the value of $1/n < 1$, showed a better fit to the Langmuir equation. This described the interactive behaviour between bixin and anatase-TiO₂ and the maximum adsorption corresponds to a saturated monolayer of bixin molecules on anatase-TiO₂ surface with a constant energy and there is no transmigration of bixin in the plan of anatase-TiO₂ surface. This also showed that the bixin adsorption on anatase-TiO₂ is a favorable chemical process.

While for bixin adsorption on P25-TiO₂ did not agree with the Langmuir equation. This unreasonable fit of the model was indicated by a very low correlation coefficient and the values of $1/n > 1$. It indicated the multilayer adsorption of bixin on P25-TiO₂ with any interactions between bixin molecules on adjacent sites, and is a favorable physical process.

Table 1 Adsorption isotherm parameters for the adsorption of bixin on TiO₂

Adsorbent	Freundlich			Langmuir		
	K_F	$1/n$	r^2	K_L	q_m	r^2
Anatase-TiO ₂	15.7	0.50	0.92	5.76	2.89	0.98
P25-TiO ₂	37.9	1.15	0.92	0.28	13.0	0.11

3.1.2 Adsorption kinetics

The dynamics of bixin adsorption on TiO₂ surface was investigated using the Lagergren's pseudo-first order and pseudo-second order model. The pseudo-first-order model assumes that the rate of change of solute uptake with time is directly proportional to difference in saturation concentration and the amount of solid uptake with time, in most cases the adsorption reaction preceded by diffusion through a boundary [24] (Eq. 3). While adsorption process with chemisorption being the rate control follows pseudo-second order model [25] (Eq. 4).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t / (2.303) \quad (3)$$

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + (1/q_e)t \quad (4)$$

where q_t (mg/g) is the amount of bixin adsorbed per unit mass of adsorbent at any time t , k_1 is the pseudo first order adsorption rate constant (1/min), k_2 is the pseudo-second order rate constant (g/mg.min) and $h (=k_2 q_e^2)$ is the initial adsorption rate at time approaching 0 (mg/g.min).

The k_1 and k_2 have been calculated from the intercept of the corresponding plots of $\log(q_e - q_t)$ vs. t and t/q_t vs. t , are tabulated in Table 2, along with correlation coefficient, q_{e1} and q_{e2} (calc.) and q_e (exp.) values. As seen in this table, the correlation coefficient values for the pseudo-second order rate equation were found to be higher than pseudo-first order rate equation. The q_{e2} and q_e values were also close agreement with each other for pseudo-second order model. The results confirmed that the adsorption process on both adsorbents followed the pseudo-second order kinetic model. Bixin uptake was 10 times faster on P25-TiO₂ due to the agglomeration by bixin-bixin interaction. According to this model two reactions occur, the first one is fast and reaches equilibrium quickly and the second is slow that can continue for a long time.

Table 2 Adsorption kinetics parameters for the adsorption of bixin on TiO₂

Adsorbent	q_e exp	Pseudo-first order			Pseudo-second order			
		q_{e1}	k_1 10^{-2}	r^2	q_{e2}	h	k_2	r^2
Anatase-TiO ₂	1.60	1.25	0.18	0.85	1.56	6.56	2.70	0.99
P25-TiO ₂	1.62	2.01	0.38	0.75	1.60	56.8	22.3	0.99

As we know, the TiO₂ semiconductor has three functions in the DSSC: it provides the surface for dye adsorption, it functions as electron acceptor for the excited bixin and it serves as an electron conductor [26]. The information about different adsorption characteristic of bixin on anatase-TiO₂ and P25-TiO₂ would be used in future work especially for preparing of dyes sensitized solar cells based on bixin pigment. Amount of dye adsorbed in monolayer will be a great importance to obtain higher maximum efficiency. Other than that, the rapid and efficient dye adsorption process is important from an industrial point of view [17].

CONCLUSIONS

Bixin adsorption on anatase-TiO₂ followed the Langmuir model, while for bixin adsorption on P25-TiO₂ was favourable with the Freundlich model. For both adsorbents, dye adsorption followed pseudo-second order kinetics, where k_2 of TiO₂ P25 was ten times higher than k_2 of TiO₂ anatase. This information would be used in future work especially for preparing of dyes sensitized solar cells based on bixin pigment.

AKNOWLEDGMENT

We thank to the Directorate General of Higher Education (DIKTI) for the financial support.

REFERENCES

- [1] M. Grätzel, "Dye sensitized solar cells", *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, vol 4, pp.145-153, 2003.
- [2] T. Ruiz-Anchondo, N. Flores-Holguín, D. Glossman-Mitnik, "Natural carotenoids as nanomaterial precursors for molecular photovoltaics: a computational DFT study", *Molecules*, vol. 15, pp. 4490-4510, 2010.
- [3] N.A. Ludin, 2014, "Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells", *Renewable and Sustainable Energy Rev.*, vol. 31, pp. 386-396, 2014.
- [4] H. Hug, M. Bader, P. Mair, T. Glatzel, "Biophotovoltaic: natural pigments in dye-sensitized solar cells", *App. Energy*, vol. 115, pp. 216-225, 2014.
- [5] M.K. Nazeeruddin, E. Baranoff, M. Grätzel; "Dye-sensitized solar cells: a brief review", *Sol. Energy*, vol. 85, pp. 1172-1178, 2011.
- [6] X.F. Wang, J. Xiang, P. Wang, Y. Koyama, S. Yanagida, Y. Wada, K. Hamada, S.I. Sasaki, H. Tamiaki, "Dye-sensitized solar cells using a chlorophyll a derivative as the sensitizer and carotenoids having different conjugation lengths as redox spacers", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 408, pp. 409-414, 2005.
- [7] G. Calogero, J.H. Yum, A. Sinopoli, G.D. Marco, M. Grätzel, M.K. Nazeeruddin, "Antocyanins and betalains as light-harvesting pigments for dye-sensitized solar cells", *Sol. Energy*, vol. 86, pp. 1563-1575, 2012.
- [8] N.J. Cherepy, G.P. Smestad, M. Grätzel, J.Z. Zhang, "Ultrafast electron injection: implications for a photoelectrochemical cell utilizing an anthocyanin dye-sensitized TiO₂ nanocrystalline electrode", *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, pp. 9342-9351, 1997.
- [9] E. Galoppini, "Linkers for anchoring sensitizers to semiconductor nanoparticles", *Dye Sensitized Sol. Cells*, vol. 248, pp. 1283-1297, 2004.
- [10] K.E. Lee, M.A. Gomez, S. Elouatik, G.P. Demopoulos, "Further understanding of the adsorption mechanism of N719 sensitizer on anatase TiO₂ films for DSSC applications using vibrational spectroscopy and confocal raman imaging", *Langmuir ACS J. Surf. Colloids*, vol. 26, pp. 9575-9583, 2010.
- [11] A. Vittadini, A. Selloni, F.P. Rotzinger, M. Grätzel, "Formic acid adsorption on dry and hydrated TiO₂ anatase (101) surfaces by DFT calculations", *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, pp. 1300-1306, 2000.
- [12] N.M. Gómez-Ortíz, I.A. Vázquez-Maldonado, A.R. Pérez-Espadas, G.J. Mena-Rejón, J.A. Azamar-Barrios, G. Oskam, "Dye-sensitized solar cells with natural dyes extracted from achiote seeds", *Sol. Energy Mate. Sol. Cells*, vol. 94, pp. 40-44, 2010.
- [13] A. Hiendro, F. Hadary, N. Wahyuni, W. Rahmalia, "Enhanced performance of bixin-sensitized TiO₂ solar cells with activated kaolinite", *Int. J. Eng. Res. Amp Innov.*, vol. 4, pp. 40-44, 2012.
- [14] L. Fen, W.L. Duo, Q. Yong, "Comparison between P25 and anatase-based TiO₂ quasi solid state dye-sensitized solar cell", *Chinese Sci. Bull.*, vol. 53, pp. 954-957, 2008.
- [15] Y.J. Chan, B.G. Kum, Y.C. Park, E.H. Kong, H.M. Jang, "Surface modification of TiO₂ nanoparticles with phenyltrimethoxysilane in dye-sensitized solar cells", *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 35, pp. 415-418, 2014.
- [16] X. Xin, M. Scheiner, M. Ye, Z. Lin, "Surface treated TiO₂ nanoparticles for dye-sensitized solar cells with remarkably enhanced performance", *Langmuir*, vol. 27, pp. 14594-14598, 2011.
- [17] C.R. Lee, H.S. Kim, I.H. Jang, J.H. Im, N.G. Park, "Pseudo first-order adsorption kinetics of N719 dye on TiO₂ surface", *Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, pp. 1953-1957, 2011.
- [18] J. Wang, Z. Lin, "Dye-sensitized solar cells with markedly enhanced performance via rational surface engineering", *Chem. Mater.*, vol. 22, pp. 579-584, 2010.
- [19] W. Rahmalia, J.F. Fabre, T. Usman, Z. Mouloungui, "Aprotic solvents effect on the UV-visible absorption spectra of bixin", *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 131, pp. 455-460, 2014.
- [20] L.F. Santos, V.M. Dias, V. Pilla, A.A. Andrade, L.P. Alves, E. Munin, V.S. Monteiro, S.C. Zilio, "Spectroscopic and photothermal characterization of annatto: applications in functional foods", *Dyes Pigment*, vol. 110, pp. 72-79, 2014.
- [21] W. Rahmalia, J.F. Fabre, Z. Mouloungui, "Effects of cyclohexane/acetone ratio on bixin extraction yield by accelerated solvent extraction method", *Proche. Chem.*, vol. 14, pp. 455-464, 2015.
- [22] H.M.F. Freundlich, "Over the adsorption in solution", *J. Phys. Chem.*, vol. 57, pp. 385-470, 1906.
- [23] I. Langmuir, "The constitution and fundamental properties of solids and liquids", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 38, pp. 2221-2295, 1916.
- [24] S. Lagergren, "About the theory of so-called adsorption of soluble substances", *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, vol. 24, pp. 1-39, 1898.
- [25] Y. Ho, G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes", *Process Biochem.*, vol. 34, pp. 451-465, 1999.
- [26] D. Wei, "Dye-sensitized solar cells", *Int. J. Mol. Sci.*, vol 11, pp. 1103-1113.

★★★